FELIPE AUGUSTO THOBIAS SERAFIM

**CONTRIBUIÇÃO PARA A TIPIFICAÇÃO DA AGUARDENTE DE CANA DE
AÇÚCAR UTILIZANDO ANÁLISE QUÍMICA**

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade de São
Paulo (IQSC-USP) para a obtenção do título de
doutor em Química Analítica e Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Douglas Wagner Franco

São Carlos, março de 2015

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à memória de minha tia Maria Lúcia Thobias. Assim como o dedico a Mauro Luís Thobias, meu tio; a Fabrício Acácio Thobias e a Maria de Lourdes Thobias Serafim, meu irmão e mãe, por terem acreditado na concretização de um sonho que sempre foi nosso. Lembrando também dos amigos e demais familiares, os quais sempre foram a base estrutural e emocional desses anos de vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por guiar-me nos momentos difíceis, por me dar a paz quando necessário e por ter-me concedido perfeitas condições físicas e cognitivas para a realização do todo dessa empreitada do doutoramento.

À Universidade de São Paulo, mais propriamente ao Instituto de Química do Campus de São Carlos, nas pessoas de seus professores, técnicos, funcionários, por todo apoio recebidos durante os anos de estudo. Juntam-se aqui os nomes das secretárias Veroneide e Karina e o da química Ivonete, pelos momentos de alegria.

À CAPES pelo apoio financeiro que me foi ofertado por meio da concessão de bolsa de estudo.

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

Aos grandes amigos do LDQA, que sempre me auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho: Carlão, Alexandre (Itapira), Wendel, André, Fernanda, Silmara Thiaguinho, Irene, Thais e Flavio. E também aos vários amigos que fiz durante a graduação e Pós-graduação no IQSC – USP (Turma 2003): Juba, Maringá, Tio Chico, Office, Koxonha, Scoob, Palito, Esponja, Bob, Gersão, Joe, Slot, Nervão, Miagui, MP, Sardinha, Barba, Silvinha, Fima, Willian, Regina, Baixinho, Zé, Magão, Cleyston, Rafael, Natalinha, Evânia, Camila, Henrique, Forbes, Ulisses, Alexandrino, Xorão, Sinara, Gabi, Waléria, pela existência de todos vocês em minha vida.

Aos amigos de infância e do Samba: Cleri, Thiago, Fabinho, Cris, Taís, Rogério, Guigui, Dani, Sapo, Marreta, Bolão, Nenê, Érik, Eduardo, Claudia, Paula, Sônia, pela garantia de amizade e identidade profundas.

Aos amigos que já se foram desta vida: Thaur, Nando, Gui e André pelo espírito sempre presente.

EPIGRÁFES

“O Professor se liga á eternidade, ele nunca sabe onde cessa a sua influência.”

Henry Adans

“O verdadeiro valor das coisas você descobre quando luta por elas, sendo medido pelo esforço que você faz para alcançá-las.”

Carlos Alexandre Cardoso

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

Albert Einstein

“Devemos aceitar a decepção finita, mas nunca perder a esperança infinita”

Martin Luther King

RESUMO

A caracterização das etapas de produção da aguardente de cana de açúcar por meio da análise química dos destilados pode vir a ser utilizada na certificação da procedência da bebida e, conseqüentemente, no rastreamento do processo pelo qual a bebida foi submetida, fornecendo aos consumidores a garantia da qualidade e da conformidade do produto a ser consumido. Assim, a verificar o tipo de aparelho utilizado durante o processo de destilação, a identificar o tipo do processo fermentativo utilizado durante a etapa de fermentação do caldo de cana de açúcar, a comparar o perfil químico das frações de “cauda”, “coração” e cabeça’ obtidas durante a destilação do caldo em alambiques, determinar a origem geográfica do destilado de acordo com os Estados onde o mesmo foi produzido e correlacionar o perfil químico e sensorial das amostras de aguardente, são os objetivos deste trabalho.

Para a cerificação do processo de destilação, seis amostras diferentes de caldo de cana de açúcar fermentado (vinho) foram destiladas em dois aparelhos de destilação (alambique de cobre e coluna de aço inox), gerando 24 destilados (seis para cada fração de alambique – “cabeça”, “coração” e “cauda”; e outros seis destilados de coluna). A composição química dos destilados obtidos a partir do mesmo vinho foi obtida utilizando técnicas cromatográficas (GC-FID, GC-MS e HPLC-UV-vis). Os dados analíticos foram submetidos à Análise de Componentes Principais (PCA) e à Análise Hierárquica de Grupos (HCA), as quais conduziram o agrupamento das amostras de acordo com seus perfis químicos e o tipo de aparelho utilizado no processo de destilação. Estas análises permitiram certificar que os diferentes processos de destilação caracterizam a composição química da cachaça, uma vez que a influência da etapa fermentativa foi eliminada.

Para a avaliação da etapa de fermentação, foram utilizadas 105 amostras de aguardentes produzidas no Estado de São Paulo. Quarenta e cinco dessas amostras foram destiladas em colunas de aço inox, sendo que em 31 delas foi utilizado o fermento industrial

fleischmann e, nas outras 14 amostras, utilizou-se o fermento natural, obtido a partir do processo denominado “pé-de-cuba”.

As 60 amostras restantes foram destiladas em alambiques de cobre. Desse total, em 28 delas, foi utilizado o fermento industrial; em outras 20, o fermento natural; em outras 12, utilizou-se uma mistura do fermento natural com o industrial. Os dados analíticos foram submetidos à Análise de Componentes Principais (PCA), à Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA) e à Análise Discriminante Linear (LDA), possibilitando a discriminação do tipo de processo fermentativo utilizado durante a fermentação do caldo de cana para as aguardentes destiladas em colunas de aço inox. O modelo químico de previsão, elaborado para o reconhecimento do tipo de processo fermentativo, foi capaz de identificar corretamente 83% das amostras destiladas em colunas de aço inox. No caso das aguardentes destiladas em alambiques de cobre, foi possível identificar o tipo de fermento com uma certeza de apenas 41%. Tal comportamento pode ser devido a uma descaracterização do destilado em virtude do processo de cortes realizado durante a etapa de destilação em alambiques.

As frações de “cabeça”, “coração” e “cauda”, obtidas durante a destilação em alambiques, foram quimicamente caracterizadas através da análise das concentrações de 39 compostos orgânicos. Os resultados foram avaliados utilizando-se análise de variância (ANOVA), teste de Tukey, análise de componentes principais (PCA), agrupamento hierárquico (HCA) e análise discriminante linear (LDA). De acordo com PCA e HCA, os dados experimentais conduzem à formação de três agrupamentos. As frações de cabeça deram origem a um grupo mais definido. As frações coração e cauda apresentaram alguma sobreposição coerente com sua composição em ácidos. As habilidades preditivas de calibração e validação dos modelos gerados pela LDA para a classificação das três frações foram de 90,5 e 100%, respectivamente. Este modelo reconheceu, como fração “coração”,

doze das treze cachaças comerciais (92,3%), cujas qualidades sensoriais foram previamente reconhecidas, apresentando, portanto, potencial para a orientação do processo de cortes.

Para o reconhecimento da região geográfica (Estado) onde a bebida foi produzida, foram utilizadas 50 amostras obtidas junto a diferentes produtores (sendo 15 oriundas do Estado de São Paulo, 11 de Minas Gerais, três do Rio de Janeiro e outras três da Paraíba). Todas as amostras foram obtidas por fermentação natural, destiladas em alambique de cobre e não submetidas ao processo de envelhecimento. O tratamento dos dados por meio da Análise de Componentes Principais permitiu a observação da correlação entre o perfil químico dos destilados e a região onde os mesmos foram produzidos. KNN, SIMCA, PLS-DA, LDA foram os métodos de classificação utilizados na construção de modelos de predição cujos graus de acertos de cada um deles foram de 84%, 98%, 64%, 76% respectivamente. Os resultados mostram que, para as amostras em questão, é possível identificar a procedência regional das aguardentes de acordo com a composição química das mesmas.

A correlação entre a composição química e os dados sensoriais de 28 amostras de cachaças foi investigada por meio de análise de componentes principais (PCA). Foi então elaborado um modelo químico usando análise discriminante linear (LDA) para classificar as amostras de cachaças de acordo com suas qualidades sensoriais. Este modelo apresentou habilidades preditivas de calibração e validação de 87,4 e 100%, respectivamente, e foi capaz de reconhecer a qualidade sensorial de maneira correta, 7 dentre 9 amostras comerciais previamente avaliadas sensorialmente, apresentando-se como uma ferramenta potencial alternativa para a avaliação das qualidades sensoriais de cachaças.

ABSTRACT

ABSTRACT

The chemical characterization of the sugarcane spirits' production stages can be used to certify and consequently to tracking the process by which the distillate was submitted, providing to the consumers assurance and conformity of the product that will be consumed.

Thus, the chemical profile comparison of sugarcane spirits from the same wine distilled in alembics and columns were evaluated in order to certify the apparatus influence in the distillate. For this six wines were distilled in two different distillation apparatus (alembic and column) producing 24 distillates (6 for each alembic fraction – head, heart and tail; 6 column distillates). The chemical composition of distillates from the same wine was determined using chromatographic techniques. Analytical data were subjected to Principal Component Analysis (PCA) and Hierarchical Cluster Analysis (HCA) allowing discrimination of four clusters according to chemical profiles. Both distillation processes influenced the sugarcane spirits chemical quality since two types of distillates with different quantitative chemical profiles were produced after the elimination of fermentation step influence.

The traceability of the fermentative process during the production of Brazilian sugarcane spirits (cachaças) was investigated for different yeast strains of *Saccharomyces cerevisiae*. Two different distillation apparatus were used for this purpose: copper alembic stills and stainless steel columns. The data set (44 chemical compounds and 105 samples of sugarcane spirits) including products from column and alembic, treated with Principal Components Analysis showed that the concentrations of ethyl lactate, dimethyl sulfide and acetic acid are correlated with the natural fermentation process. For the samples distilled in stainless steel column, the first three principal components account for 77.7% of the total variance (PC1 - 54.9 %; PC2 - 13.4%; PC3 - 10.3%). Linear Discriminant Analysis using as

ABSTRACT

chemical descriptors ethyl hexanoate, ethyl dodecanoate, ethyl lactate, ethyl octanoate, ethyl decanoate, isoamyl octanoate, dimethyl sulfide, isobutyl alcohol and isoamyl alcohol provides a robust chemical model able to correctly classify 83% of the cachaças according to their respective fermentation process. A less clear classification (predictive ability of 42%) was observed for the sugarcane spirits distilled in the alembic stills.

Concentrations of 39 organic compounds were determined in three fractions (head, heart and tail) obtained from the pot still distillation of fermented sugarcane juice. The results were evaluated using analysis of variance (ANOVA), Tukey's test, principal component analysis (PCA), hierarchical cluster analysis (HCA) and linear discriminant analysis (LDA). According to PCA and HCA, the experimental data lead to the formation of three clusters. The head fractions give rise to a more defined group. The heart and tail fractions showed some overlap consistent with its acid composition. The predictive ability of calibration and validation of the model generated by LDA for the three fractions classification were 90.5 and 100%, respectively. This model recognized as the heart twelve of the thirteen commercial cachaças (92.3%) with good sensory characteristics, thus showing potential for guiding the process of cuts.

In an attempt to pattern recognition of sugarcane spirits according their geographic origin region, chemical data for 24 analytes were evaluated in 50 cachaças samples produced following a similar procedure in selected regions of Brazil: São Paulo – SP (15), Minas Gerais – MG (11), Rio de Janeiro – RJ (11), Paraíba –PB (9) and Ceará – CE (4). Multivariate analysis was applied to the analytical results, and thus the predictive ability of different classification methods was evaluated. According to PCA treatment five groups were identified: chemical similarities were observed between MG and SP samples and between RJ and PB samples. CE samples presented a quite typical chemical profile. Considering all the 50 samples, Partial Linear Square Discriminant Analysis (PLS-DA) classified 64% of the

ABSTRACT

samples correctly, *K-Nearest Neighbor* 84%, Linear discriminant Analysis (LDA) 76% and Soft Independent Modeling of Class Analogy (SIMCA) 98%. Therefore in this concept proof test, the proposed approach, based on chemical data was able of satisfactorily predict the geographic origin of sugarcane spirits.

The correlation between the chemical composition and the sensory data for 28 cachaça samples was investigated using principal component analysis (PCA). A chemical model was then developed using linear discriminant analysis (LDA) to classify the distillate samples according to their sensory qualities. This model presented predictive abilities of calibration and validation of 87.4 and 100%, respectively, and was able to recognize correctly 7 out of 9 additional samples according to their sensory evaluations, showing itself as a potential alternative tool of recognizing cachaça sensory qualities.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Consumo Brasileiro de Bebidas.....	22
Figura 2. Principais Países Importadores de Cachaça.....	24
Figura 3. Fluxograma das principais etapas da produção de aguardente de cana de açúcar.....	25
Figura 4. Ficha de avaliação da análise sensorial dos consumidores (Análise hedônica).....	35
Figura 5. Perfil Quantitativo dos destilados de Alambique e de Colunas, obtidos à partir de um mesmo vinho.....	48
Figura 6. Análise de Componentes Principais de amostras de vinhos destilados em alambiques e em colunas.....	50
Figura 6a. Gráfico de <i>Scores</i>	50
Figura 6b. Gráfico de <i>Loading</i>	50
Figura 7. Análise de Componentes Principais de amostras de vinhos destilados em alambiques e em colunas com o numero de variáveis reduzidas.....	52
Figura 7a. Gráfico de <i>Scores</i>	52
Figura 7b. Gráfico de <i>Loading</i>	52
Figura 8. Análise de Componentes Principais da fração “coração” e o respectivo destilado de coluna.....	53
Figura 8a. Gráfico de <i>Scores</i>	53
Figura 8b. Gráfico de <i>Loading</i>	54
Figura 9. Análise Hierárquica de Grupos de amostras de vinhos destilados em alambiques e em colunas.. ..	55
Figura 10. Comparação entre as concentrações médias (mg L ⁻¹) dos ésteres nas aguardentes fermentadas com leveduras “industriais” (□) e leveduras “naturais” (■) , destiladas em colunas de aço inoxidável.....	61
Figura 11. Comparação entre as concentrações médias (mg L ⁻¹) dos metais nas aguardentes fermentadas com leveduras “industriais” (□) e leveduras “naturais” (■) , destiladas em colunas de aço inoxidável.....	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 12. Comparação entre as concentrações médias (mg L ⁻¹) dos aldeídos nas aguardentes fermentadas com leveduras “industriais” (□) e leveduras “naturais” (■) , destiladas em colunas de aço inoxidável.....	62
Figura 13. Comparação entre as concentrações médias dos alcoóis, ácido acético, graduação alcoólica, dimetilsulfeto (mg L ⁻¹) e carbamato de etila (µg L ⁻¹) nas aguardentes fermentadas com leveduras “industriais” (□) e leveduras “naturais” (■) , destiladas em colunas de aço inoxidável.....	63
Figura 14. Análise de Componentes Principais das amostras fermentadas com leveduras naturais e selecionadas (<i>fleischmann</i>).....	65
Figura 14a. Gráfico de <i>Scores</i> (2D).....	65
Figura 14b . Gráfico de <i>Loading</i>	65
Figura 14c. Gráfico de <i>Scores</i> (3D).....	66
Figura 15. Análise Hierárquica de Grupos (HCA) das amostras de aguardentes fermentadas com leveduras “naturais” e “industriais”.....	67
Figura 16. Comparação entre o perfil químico dos ésteres nas aguardentes fermentadas com fermento natural (■), industrial (■) e a mistura deles (■) em amostras destiladas em alambiques de cobre.....	75
Figura 17. Comparação entre o perfil químico dos aldeídos nas aguardentes fermentadas com fermento natural (■), industrial (■) e a mistura deles (■) em amostras destiladas em alambiques de cobre.....	76
Figura 18. Comparação entre o perfil químico dos íons metálicos nas aguardentes fermentadas com fermento natural (■), industrial (■) e a mistura deles (■) em amostras destiladas em alambiques de cobre.....	76
Figura 19. Comparação entre o perfil químico das aguardentes fermentadas com fermento natural (■), industrial (■) e a mistura deles (■) em amostras destiladas em alambiques de cobre.....	77
Figura 20. Análise de Componentes Principais das amostras de aguardente destiladas em alambiques de cobre.....	85
Figura 20a. Gráfico de <i>Scores</i> (2D).....	85
Figura 20b . Gráfico de <i>Loading</i>	85
Figura 20c. Gráfico de <i>Scores</i> (3D).....	86
Figura 21. Concentração Mediana (mg/L) da composição secundária nas três frações do destilado obtidas durante a destilação em alambique (carbamato de etila (µg/L) teor alcoólico (v/v %)).....	89

LISTA DE FIGURAS

Figure 22. Aalise de Componentes Principais das frações de “cabeça”, “coração” e “cauda” dos destilados de alambique.....	97
Figura 22a. Grafico de Scores.....	97
Figure 22b. Gráfico de Loading.....	97
Figura 23. Analise Hierárquica de Grupos das frações de “cabeça”, “coração” e “cauda”, obtidas do destilado de alambiques.....	98
Figura 24. PCA das amostras das oriundas das frações do destilado de alambique e das amostras comerciais utilizadas no modelo na ADL.....	104
Figura 24a. Grafico de Scores.....	104
Figure 24b. Gráfico de Loading.....	105
Figura 25. Perfil quantitativo do cobre e ferro (mg.L^{-1}) e de chumbo ($\mu\text{g.L}^{-1}$), nas 50 amostras de aguardente produzidas nos Estados de SP, MG, RJ, PB e CE.....	110
Figura 26. Concentração de Aldeídos e cetonas (mg/L) das 50 amostras de aguardentes produzidas nos estados de SP, RJ, MG, PB e CE.....	111
Figura 27. Concentração de Carbamato de Etila, Alcoóis, Acetato e Lactato de Etila, Ácido Acético, e Graduação alcoólica das 50 amostras de aguardentes produzidas nos estados de SP, RJ, MG, PB e CE.....	112
Figura 28. Analise de Componentes Principais de amostras de aguardentes produzidas nos Estados de São Paulo (SP), Minas Gerais (MG), Paraíba (PB), Rio de Janeiro (RJ) e Ceara (CE).....	114
Figura 28a. Gráfico de <i>Scores</i> (2D).....	114
Figura 28b . Gráfico de <i>Loading</i>	114
Figura 28c. Gráfico de <i>Scores</i> (3D).....	115
Figura 29. Gráfico de <i>Scores</i> da Analise de Componentes Principais de amostras de aguardentes produzidas nos Estados de São Paulo e Minas Gerais.....	116
Figura 29a. Gráfico de <i>Scores</i> (2D).....	116
Figura 29b . Gráfico de <i>Loading</i>	116
Figura 29c. Gráfico de <i>Scores</i> (3D).....	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 30. Gráfico de <i>Scores</i> da Análise de Componentes Principais de amostras de aguardentes produzidas nos Estados de Rio de Janeiro e Paraíba.....	117
Figura 30a. Gráfico de <i>Scores</i> (2D).....	117
Figura 30b . Gráfico de <i>Loading</i>	118
Figura 30c. Gráfico de <i>Scores</i> (3D).....	118
Figura 31. PCA das amostras cachaças com valores de $IH > 6$ (●) e $IH < 6$ (Δ) e os atributos sensoriais descritivos.....	129
Figura 31a. Gráfico de Scores. (Δ $IH < 6$; • $IH > 6$).....	129
Figura 31b. Gráfico de Loading.....	130
Figura 32. Análise de Componentes Principais dos dados químicos referentes à qualidade da aguardente.....	133
Figura 32a. Gráfico de Scores. (Δ $IH < 6$; • $IH > 6$).....	133
Figura 32b. Gráfico de Loading.....	133
Figura 33. Análise de Componentes Principais aplicada a um número reduzido de variáveis químicas das amostras de aguardente.....	134
Figura 33a. Gráfico de Scores. (Δ $IH < 6$; • $IH > 6$).....	134
Figura 33b. Gráfico de Loading.....	135
Figura 34. Correlação entre atributos sensoriais e químicos através da Análise de Componentes Principais das cachaças com valores de • $IH > 6$ e Δ $IH < 6$	136
Figura 34a. Gráfico de Scores. (Δ $IH < 6$; • $IH > 6$).....	136
Figura 34b. Gráfico de Loading.....	137

LISTA DE TABELAS

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Porcentual de Produção de Aguardente “Industrial” dos Principais Estados Brasileiros produtores de Aguardente.....	23
Tabela 2. Atributos da análise sensorial descritiva.....	34
Tabela 3. Medidas de Distância entre as amostras na HCA.....	41
Tabela 4. Métodos de Ligação entre Clusters na HCA.....	41
Tabela 5. Concentração de Carbamato de Etila ($\mu\text{g L}^{-1}$) nas três frações de destilado de alambique e do destilado de coluna, obtidos à partir de um mesmo vinho.....	49
Tabela 6. Valores de Concentração (mg L^{-1}) das Frações de Alambique e do Destilado de Coluna Obtidos de um Mesmo Vinho.....	56
Tabela 7. Perfil quantitativo (mg L^{-1}) das amostras de cachaças destiladas em colunas de aço inox, fermentadas com leveduras industriais e naturais.....	70
Tabela 8. Perfil quantitativo (mg L^{-1}) das amostras de cachaças destiladas em alambiques de cobre, fermentadas com fermento “ industrial”, “natural” e “misturado”.....	79
Tabela 9. Modelo de Classificação das Cachaças, de acordo com o tipo de fermento utilizado no processo de fermentação, utilizando Análise Discriminante Linear (ADL).....	87
Tabela 10. Concentração mediana (mg L^{-1}) dos compostos orgânicos medidos nas frações de cauda, coração e cabeça dos destilados de alambique.....	90
Tabela 11. Comparação entre as composições químicas (mg L^{-1}) das frações de “cauda”, “coração” e “cabeça” da bagaceira e da grappa e também entre as frações comerciais da Bagaceira, Orujo e Rum.....	93
Tabela. 12. ANOVA teste, valores médios (mg L^{-1}), e desvio padrão da composição secundária entre as frações de “cauda”, “coração”, “cabeça” obtidas durante a destilação em alambiques.....	95
Tabela 13. Composição química (mg L^{-1}) das frações do destilado de alambique.....	99
Tabela 14 Classificação das Frações do destilado de cana de açúcar destiladas em alambiques de cobre, utilizando-se da Analise Discriminante Linear (LDA).....	103
Tabela 15. Mediana e Intervalo de concentração dos compostos orgânicos (mg L^{-1}) nas frações de cabeça, coração e cauda utilizados na construção do modelo.....	106
Tabela 16. Perfil quantitativo da composição química das amostras produzidas nos estados de SP, MG, RJ, PB e CE.....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 17. Classificação das amostras de aguardentes produzidas em diferentes regiões, utilizando-se dos métodos de KNN, PLS-DA e SIMCA.....	121
Tabela 18. Distância entre as classes de amostras produzidas em diferentes estados.....	122
Tabela 19 Classificação das amostras de aguardentes produzidas nos estados de SP e MG, utilizando-se dos métodos de KNN, PLS-DA, SIMCA e LDA.....	123
Tabela 20. Teste F, Valores dos dados da análise sensorial hedônica e descritiva.....	128
Tabela 21. Teste F e Concentração da Composição Química (mg.L^{-1}) das amostras de aguardentes.....	132
Tabela 22. Classificação das amostras de aguardentes de acordo com a qualidade hedônicas das mesmas, utilizando Analise Discriminante Linear (LDA).....	138

LISTA DE ABREVIATURAS

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

IBRAC - Instituto Brasileiro da Cachaça

Copersucar - Cooperativa dos Produtores de Açúcar e Alcool do Estado de São Paulo

USP – Universidade de São Paulo

IQSC - Instituto de Química de São Carlos

EEL- Escola de Engenharia de Lorena

IH - Índice Hedônico

PCA – Principal Components Analysis (Análise de Componentes Principais)

HCA – Hierarchical Cluster Analysis (Análise Hierárquica de Grupos)

LDA – Linear Discriminant Analysis (Análise discriminante linear)

SIMCA - Soft Independent Modeling of Class Analogy (Modelagem Independente para Analogia de Classes)

KNN - k-Nearest-Neighbors (K-ésimos vizinhos mais próximos)

PLS-DA - Partial Least Squares Discriminant Analysis (Análise Discriminante com Calibração Multivariada por Mínimos Quadrados Parciais)

IPi - Imposto sobre Produtos Industrializados

ICMS - Imposto sobre Operações relativas à Circulação de Mercadorias

COFINS - Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social

CSLL - Contribuição Social sobre o Lucro Líquido

DMS – Dimetil Sulfeto

[CE] – Carbamato de Etila

SP – São Paulo

RJ – Rio de Janeiro

PB – Paraíba

CE - Ceará

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	ii
1. INTRODUÇÃO.....	21
1.1 História.....	21
1.2 Legislação.....	21
1.3 Mercado.....	22
1.4 Sistema de produção da aguardente.....	25
1.5 Tipificação da aguardente de cana de açúcar.....	27
2. OBJETIVOS.....	29
3. MATERIAL E METODOS.....	29
3.1 Reagentes.....	29
3.2 Amostragem.....	30
3.2.1 Avaliação da influencia do sistema de destilação em amostras de cachaças obtidas a partir de um mesmo vinho.....	30
3.2.2 Avaliação do tipo de processo utilizado durante a etapa fermentativa.....	31
3.2.3 Comparação do perfil químico entre das frações de cabeça coração e cauda, obtidas durante a destilação em alambiques.....	31
3.2.4 Identificação química da região onde as aguardentes foram produzidas.....	32
3.2.5 Correlação entre a composição química e as propriedades sensoriais das aguardentes de cana de açúcar.....	32

SUMÁRIO

3.2.5. 1	Condições gerais da análise sensorial.....	33
3.2.5.1.1	Análise sensorial descritiva.....	33
3.2.5.1.2	Teste de consumidor hedônico.....	34
3.3	Metodologias analíticas.....	36
3.4	Análise Estatística.....	39
3.5	Análise Multivariada.....	39
3.5.1	Análise Exploratória.....	39
3.5.2	Métodos de Classificação.....	42
4.	COMPARAÇÃO DO PERFIL QUÍMICO ENTRE CACHAÇAS DE UM MESMO VINHO DESTILADAS EM ALAMBIQUES E EM COLUNAS.....	44
4. 1	Introdução.....	44
4. 2	Resultados e Discussão.....	47
5.	INFLUÊNCIA DO USO DE LEVEDURAS NATURAIS E SELECIONADAS (<i>FLEISHMANN</i>) NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AGUARDENTES DE CANA DE AÇÚCAR.....	58
5. 1	Introdução.....	58
5. 2	Resultados e Discussão.....	60
6.	COMPARAÇÃO DO PERFIL QUÍMICO ENTRE DAS FRAÇÕES DE CABEÇA CORAÇÃO E CAUDA, OBTIDAS DURANTE A DESTILAÇÃO EM ALAMBIQUES.....	92

SUMÁRIO

6. 1	Introdução.....	92
6. 2	Resultados e Discussão.....	92
7.	DISTINÇÃO DE AGUARDENTES DE CANA DE AÇÚCAR EM FUNÇÃO DE SUA ORIGEM GEOGRÁFICA.....	108
7. 1	Introdução.....	108
7. 2	Resultados e Discussão.....	110
8.	CORRELAÇÃO ENTRE A COMPOSIÇÃO QUÍMICA E AS PROPRIEDADES SENSORIAIS DA AGUARDENTE DE CANA DE AÇUCAR.....	125
8.1	Introdução.....	125
8. 2	Resultados e Discussão.....	126
9.	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO.....	141
10.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	144

1 INTRODUÇÃO

1.1 HISTÓRIA

A aguardente de cana de açúcar foi desenvolvida pelos escravos nos engenhos de açúcar, localizados na Capitania de São Vicente em meados do século XVI e aprimoradas pelos portugueses, já conhecedores da tecnologia de produção de bagaceiras (destilado do bagaço de uva). Para a sociedade da época, a aguardente de cana era considerada uma bebida de baixo status social por se tratar de um destilado consumido entre os escravos e brancos pobres; enquanto que a elite brasileira da época preferia o consumo de vinhos e também da bagaceira vindos de Portugal. Na medida em que os engenhos foram se espalhando pelo território, o número de apreciadores da bebida aumentou, tornando-a a bebida alcoólica mais consumida no Brasil Colônia.¹⁻⁶

1.2 LEGISLAÇÃO

A aguardente de cana de açúcar é definida, de acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), como a bebida com graduação alcoólica de 38% a 54% v/v, obtida a partir do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar a 20°C, ou pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar. Já a denominação "cachaça" é utilizada para caracterizar o destilado como uma bebida tipicamente nacional, com graduação alcoólica de 38 % a 48% v/v, obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar a 20°C, com características sensoriais “peculiares”. Como esta diferença esta restrita apenas ao teor alcoólico, torna-se evidente que toda cachaça é uma aguardente, mas o inverso não se aplica.^{7,8}

1.3 MERCADO

A aguardente é a segunda bebida alcoólica mais consumida em território nacional, sendo superada apenas pelo consumo de cerveja (Figura 1). A produção nacional é contabilizada em cerca de 1,4 bilhão de litros por ano, entretanto estima-se que a produção real seria de aproximadamente 2,0 bilhões litros/ano, quando se considera o mercado informal do destilado.⁹⁻¹⁰ Tais números estão representados por mais de quatro mil marcas diferentes de aguardentes e de aproximadamente 40 mil produtores, majoritariamente distribuídos por nove estados conforme os dados da Tabela 1.⁹⁻¹⁰

Figura 1 - Consumo Brasileiro de Bebidas.⁹

Tal discrepância observada com relação ao volume estimado de cachaça produzido em território nacional deve-se ao número elevado de produtores do destilado que se encontram na informalidade — muito provavelmente — devido à burocracia exigida para regularização da atividade junto ao Ministério da Agricultura (MAPA) e às cargas tributárias incluídas no processo produtivo da aguardente.¹¹

Com base no volume produzido de cachaça, destacam-se os estados produtores de São Paulo, Pernambuco e Ceará, responsáveis por cerca de 70% de toda produção de cachaça industrial (Tabela 1). Os Estados de Minas Gerais, Rio de Janeiro, Bahia e também o de São Paulo concentram a produção de aguardente “artesanal”. O estado mineiro e o fluminense contribuem com mais de 50% de toda a produção de cachaça de alambique em todo o território nacional (aproximadamente 300 milhões de litros).¹²

Tabela 1 - Porcentual de Produção de Aguardente “Industrial” dos Principais Estados Brasileiros produtores de Aguardente.¹³

Estado Produtores	Produção Nacional (%)
São Paulo	45,0
Pernambuco	12,0
Ceará	11,0
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 (IBRAC),⁹ no ano de 2014, a cachaça foi exportada para 66 países, por aproximadamente 60 empresas, gerando uma receita de US\$ 18.33 milhões. Tal valor corresponde a um aumento de 10% em volume exportado a mais quando comparado ao ano de 2013. Alemanha, Portugal, Estados Unidos, França e Paraguai são os principais importadores (em valores) da aguardente brasileira (Figura 2).⁹

Figura 2 - Principais Países Importadores de Cachaça.⁹

A produção nacional de cachaça é fruto de uma tradição centenária, caracterizada por pequenas empresas familiares, destilarias de médio e grande porte, além de distribuidores independentes. Como não existe um controle oficial das diversas etapas da produção, diferentes métodos de se produzir a aguardente têm sido aplicados, propiciando a produção de uma bebida com características químicas e sensoriais diversificadas.^{7, 14-16}

1.4 SISTEMA DE PRODUÇÃO DA AGUARDENTE

O sistema de produção da aguardente de cana-de-açúcar pode ser dividido entre as seguintes etapas: a colheita da cana de açúcar, a obtenção e o preparo do mosto, a fermentação, a destilação do vinho e o posterior envelhecimento do destilado, sendo esta última uma etapa alternativa. (Figura 3)

Figura 3 - Fluxograma das principais etapas da produção de aguardente de cana de açúcar.

Espécies híbridas de cana de açúcar têm sido utilizadas durante a plantação devido ao seu alto teor de açúcar e os seus diferentes períodos de maturação, permitindo a extensão do período da safra. Algumas das variedades de cana utilizadas para a produção de etanol e cachaças no Estado de São Paulo são híbridos desenvolvidos pela Cooperativa dos Produtores de Açúcar e Alcool do Estado de São Paulo, (Copersucar) conhecidos como: SP 80-1842 , SP 79-1011, SP 79-2313 e 101 SP 79-6162.

Depois de cortada, a cana madura, fresca e limpa deve ser moída num prazo máximo de 36 horas a fim de evitar deteriorações provocadas por possíveis contaminações bacterianas,

que podem ocasionar menor rendimento em termos de concentração alcoólica e baixa qualidade do destilado.^{7, 14-16} O caldo da cana é decantado e filtrado para ser, em seguida, preparado para o processo de fermentação, quando o seu teor de sólidos solúveis estiver entre 14 e 18 graus Brix.

Durante o processo de fermentação ocorre a transformação do açúcar em álcool pela ação das leveduras do gênero *Saccharomyces cerevisiae* e também são originados subprodutos, tais como ésteres, aldeídos, cetonas, alcoóis superiores dentre outros, devido ao metabolismo dos microorganismos presentes no mosto.^{7, 14-16}

Após a fermentação, o mosto se transforma no vinho que é posteriormente destilado. O processo de destilação pode ser conduzido de forma descontínua ou contínua, utilizando-se de alambiques de cobre ou colunas de aço inox, respectivamente. Além do tipo de aparelho em que se realizará a destilação, a qualidade do destilado irá depender das variáveis relativas aos procedimentos operacionais dos produtores, cujo controle é muito importante. Tome-se como exemplo, a intensidade de calor aplicado na base do equipamento, o teor alcoólico do vinho, o modo do processamento da etapa de cortes, quando se utilizam alambiques, além de fatores regionais, tais como clima, solo e relevo.^{7, 14-20}

O envelhecimento, embora seja opcional, é uma etapa do processo que leva ao aprimoramento da qualidade sensorial dos destilados. A estocagem é feita, preferencialmente, em barris de madeira por períodos de tempo variados. Nesta etapa ocorre a extração dos componentes da madeira, principalmente os polifenóis, além das mais variadas reações químicas entre estes compostos, o etanol e o oxigênio presentes na bebida. Vários tipos de madeiras podem ser utilizados na confecção do tonel, o que confere ao destilado, propriedades sensoriais peculiares. Os tipos de madeiras mais utilizados são: o carvalho, o jequitibá, o cedro, o amendoim, a umburana, ipê, bálsamo entre outros. As escolhas das madeiras são em grande parte ditadas por hábitos locais e disponibilidade das mesmas.

[

1.5 TIPIFICAÇÃO DA AGUARDENTE DE CANA DE AÇUCAR

A tipificação da aguardente de cana de açúcar é a caracterização do destilado brasileiro. Esta é influenciada pela natureza dos diferentes procedimentos envolvidos em cada etapa da produção. Hoje em dia, através das análises químicas do produto final e o tratamento do conjunto de dados usando análises multivariadas (quimiometria) é possível identificar e caracterizar com um alto grau de confiabilidade, algumas das diferentes etapas de produção utilizadas na preparação de aguardentes. Como por exemplo, é possível revelar se a cana colhida, utilizada na obtenção do caldo, foi ou não queimada;²¹⁻²³ se um alambique de cobre ou coluna de aço inoxidável foi utilizado durante a etapa de destilação;^{19,24-26} além de também identificar o tipo de madeira (umburana, amendoim, bálsamo, cabreúva-parda, canela-sassafrás, castanheira, jatobá, jequitibá-rosa, louro-canela, carvalho) onde a bebida foi envelhecida.²⁸⁻³⁰

O conhecimento acumulado contribui significativamente para a rastreabilidade do destilado, permitindo identificar aspectos do processo produtivo, tornando acessíveis as informações sobre o procedimento adotado durante a produção de aguardente. Entretanto, existem algumas etapas do processo de produção que ainda necessitam de esclarecimentos adicionais. Por exemplo, a diferenciação dos destilados quanto ao tipo de aparelho utilizado no processo de destilação (alambique ou coluna), visto que em todos os trabalhos, as amostras utilizadas na averiguação da correlação química e o tipo de aparelho utilizado durante a destilação, foram obtidas a partir de diferentes vinhos. Portanto, a diferença observada pode ser devida ao vinho utilizado (influência do processo fermentativo) e não propriamente ao processo de destilação. Carecem também, informações sobre a possibilidade de se identificar o tipo de processo utilizado durante a etapa de fermentativa, uma vez que dois modos de se processar a fermentação são comumente utilizados pelos produtores do estado de São Paulo:

utilizando-se do preparo do “pé de cuba” com o objetivo de aumentar a população das leveduras naturais presentes na região onde se produz a aguardente ou utilizando as leveduras industriais (ex. fermento *fleischmann*) no processo de “inoculação direta”.

A caracterização química das frações de “cabeça”, “coração” e “cauda” obtidas durante a destilação em alambiques é importante, pois o processo de corte tem forte influencia na composição química do destilado a ser comercializado. Tal conhecimento poderia vir a ajudar os produtores a padronizar essa etapa da produção de aguardentes.

Há também, pouca informação que associe o produto, por sua comparação química, com a sua origem geográfica. Neste caso específico, a “denominação” de origem para o nosso destilado é meramente cartorial, baseando-se apenas na fiscalização ou em pareceres emitidos por órgãos credenciados. Portanto, este tópico carece de um robusto embasamento técnico científico. Nos estudos que envolvem a produção de vinho, por exemplo, a questão da determinação da origem geográfica já foi resolvida no século passado.³¹ Entretanto, para bebidas fermento-distiladas, como no caso das aguardentes de cana de açúcar, embora se trate de uma questão bastante relevante, ainda encontra-se em aberto.

Com relação a qualidade sensorial da aguardente, existe a necessidade de uma correlação mais clara entre os atributos sensoriais hedônicos e descritivos das amostras de cachaça com a composição química das mesmas.

Enfim, existe uma serie de temas de importância para a qualidade do produto final e que certamente o conhecimento da composição química poderá contribuir sobremaneira.

2 OBJETIVOS

Visando contribuir para a tipificação da aguardente de cana de açúcar e o estabelecimento de sua identidade, o presente trabalho tem como objetivos através do

conhecimento da composição química do destilado: a certificação dos destilados de acordo com o tipo de aparelho utilizado durante a destilação (alambique ou coluna), utilizando amostras oriundas de um mesmo vinho; a identificação do tipo de processo utilizado durante a etapa de fermentação (fermentação “natural” ou “industrial”); a avaliação do perfil químico quantitativo das frações de “cauda”, “coração” e “cabeça” adquiridas durante o processo de destilação em alambiques, a identificação da região geográfica de onde a bebida é produzida. Espera-se também, contribuir para a caracterização sensorial da aguardente. Para tanto, análises químicas foram realizadas utilizando-se de métodos cromatográficos espectrofotométricos e os dados analíticos tratados com ferramentas estatísticas e quimiométricas, além da condução da análise sensorial do destilado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

Todos os reagentes e os solventes utilizados foram de grau analítico (Fluka, Sigma–Aldrich, St. Louis, MO, USA; Mallinckrodt Baker, Xalostoc, Tlaxcala, México) e de grau HPLC (Merck, Mallinckrodt), respectivamente. Nas diluições e no preparo das soluções, foi utilizada água deionizada, obtida em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA).

3.2 AMOSTRAGEM

3.2.1 AVALIAÇÃO DA INFLUENCIA DO SISTEMA DE DESTILAÇÃO EM CACHAÇAS OBTIDAS A PARTIR DE UM MESMO VINHO

Todos os sistemas de destilação (alambiques de cobre e colunas de aço inox), foram manuseados pelos profissionais das próprias destilarias e pelos produtores do Estado de São Paulo, seguindo especificações técnicas dos respectivos fabricantes. O processo de destilação em alambiques foi realizado em alambiques de um só corpo, com geometrias similares e capacidades variando de 180 a 400 L. Fogo direto foi usado no aquecimento dos alambiques. Para as colunas de aço inox, foi utilizado fluxo de vapor injetado na parte inferior das seções de esgotamento. As variações de temperatura dentro dos alambiques e na parte inferior das colunas foram de 75 - 90 °C e 104 - 106 °C respectivamente. O processo de cortes das frações de cabeça, coração e cauda foi realizado de acordo com a graduação alcoólica dos destilados.

Seis amostras de vinhos, oriundas de produtores diferentes, foram independentemente submetidas aos dois sistemas de destilação, gerando um total de 24 amostras de destilados. A produção de aguardentes utilizando ambos os sistemas de destilação pelo mesmo produtor não é economicamente viável. Portanto, não é corriqueiro o acesso a amostras destiladas de um mesmo vinho destiladas em colunas de aço inox e em alambiques de cobre. Todas as amostras foram estocadas em garrafas de vidro sob-refrigeração (4 ± 1 °C) e analisadas no período de três a quatro meses após sua coleta. Nenhuma delas foi submetida ao processo de envelhecimento.

3.2.2 AVALIAÇÃO DO TIPO DE PROCESSO UTILIZADO DURANTE A ETAPA FERMENTATIVA

Amostras de 105 produtores de aguardentes do Estado de São Paulo foram utilizadas neste estudo. Dessas amostras, 45 delas foram destiladas em colunas de aço inox sendo que 31 utilizaram o fermento industrial (*fleischmann*) durante a etapa de fermentação e as demais, fermento natural. As demais amostras foram destiladas em alambiques de cobre: 28 utilizaram o fermento industrial, 20 fermento natural e as outras 12, utilizaram da mistura do fermento natural e do industrial. Todas as amostras foram armazenadas em garrafas de vidro, protegidas de luz, e mantidas na geladeira ($7 \pm 2^{\circ}\text{C}$). Nenhuma das amostras foi submetida ao processo de descanso ou envelhecimento. As análises foram sempre realizadas em duplicatas.

3.2.3 COMPARAÇÃO DO PERFIL QUÍMICO ENTRE DAS FRAÇÕES DE CABEÇA CORAÇÃO E CAUDA, OBTIDAS DURANTE A DESTILAÇÃO EM ALAMBIQUES

Todo o processo para a realização dos cortes durante a aquisição das frações de cabeça, coração e cauda obtidas durante a destilação do vinho em alambiques simples foram realizados pelos próprios produtores, seguindo suas próprias tradições. Os alambiques simples apresentaram geometrias semelhantes e capacidades volumétricas que variaram entre 180-250 Litros. Fogo direto foi utilizado para o aquecimento alambiques de aquecimento onde a temperatura variou $75-90^{\circ}\text{C}$. As frações foram coletadas à taxa de 40 ± 9 ml por min. O processo de corte foi realizado de acordo com o teor de álcool, o qual foi monitorizado durante a destilação amostra.

Foram quantificados 39 compostos orgânicos nas frações de cabeça, coração e cauda dos destilados de 14 vinhos provenientes de diferentes produtores do Estado de São Paulo, gerando um total de 42 amostras de frações do destilado. A nenhuma das amostras foi adicionado açúcar e tampouco foram submetidas ao processo de envelhecimento.

3.2.4 IDENTIFICAÇÃO QUÍMICA DAS AGUARDENTES DE ACORDO COM A REGIÃO ONDE AS MESMAS FORAM PRODUZIDAS

Neste estudo foram utilizadas 50 amostras de aguardentes produzidas por produtores diferentes, sendo 15 no Estado de São Paulo, 11 em Minas Gerais, 11 no Rio de Janeiro, nove na Paraíba e outras quatro na no Estado do Ceará. O número aparentemente reduzido de amostras é devido as restrições quanto ao modo como as mesmas foram obtidas. Estas precauções foram tomadas a fim de evitar que as influências do processo de produção de aguardente interfiram na identificação da região onde as aguardentes foram produzidas. Assim, todas as amostras foram obtidas por fermento natural, destiladas em alambique de cobre e não foram submetidas ao processo de descanso ou envelhecimento em madeiras. Todas as amostras foram também armazenadas em garrafas de vidro, protegidas de luz, e mantidas na geladeira ($7 \pm 2^{\circ}\text{C}$). As análises foram sempre realizadas em duplicata.

3.2.5 CORRELAÇÃO ENTRE A COMPOSIÇÃO QUÍMICA E AS PROPRIEDADES SENSORIAIS DAS AGUARDENTES DE CANA DE AÇÚCAR.

A correlação entre os valores da análise química de 33 compostos orgânicos e de 13 atributos sensoriais de 28 amostras de cachaças (15 envelhecidas e 13 descansadas) foi investigada aplicando-se quimiometria. Duas avaliações sensoriais diferentes foram feitas

com as amostras de aguardente, uma descritiva e um teste de consumidor hedônico. Ambas as análises sensoriais foram conduzidas sob a responsabilidade do Professor de análise sensorial Luigi Odello, das Universidades de Verona, Udine e geral do *Instituto Internazionale Assaggiatori*, Brescia, Itália.

3.2.5.1 CONDIÇÕES GERAIS DA ANALISE SENSORIAL

A análise sensorial descritiva foi realizada no Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP) e o teste de consumo hedônico na Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP). Em ambos os casos, as análises foram realizadas em sala com ambiente condicionado com temperatura de $25\pm 3^{\circ}\text{C}$ e umidade em torno de $(62\pm 7\%)$, com dimensões, disposição e iluminação adequadas para a avaliação sensorial.²⁷ As amostras de cachaça foram servidas nas mesmas garrafas disponibilizadas pelos produtores. As garrafas dos destilados foram abertas instantes antes de serem servidas aos provadores. Volumes de 30 mL do destilado, com temperatura em torno de $21\pm 2^{\circ}\text{C}$ e devidamente codificados, foram disponibilizados para a análise. As amostras não envelhecidas e envelhecidas foram apresentadas aos provadores em grupos separados e de maneira randômica

3.2.5.1.1 ANALISE SENSORIAL DESCRITIVA

A análise descritiva foi realizada por treze juízes treinados de ambos os sexos, sendo seis homens e sete mulheres com idades entre 22 e 60, cujo objetivo foi identificar atributos sensoriais descritivos (odor global positivo, picante, queimação, amadeirado, frutado, floral, bioquímica / química, amargor e vegetal) nas amostras de aguardente (Tabela 2). Os assessores ranquearam as amostras através de um vocabulário descritivo numérico cuja

intensidade de cada parâmetro foi medida da seguinte forma: 1 (presença não sentida) à 9 (presença muito concentrada). A cada dia os assessores receberam 14 amostras de cachaça em dois conjuntos diferentes (um pela manhã e outro na parte da tarde), com sete amostras, sempre havendo uma duplicata. Nenhuma identificação das amostras foi fornecida aos provadores.

Tabela 2 - Atributos da análise sensorial descritiva.

Aroma	Aparência	Sabor
Floral	Intensidade de cor amarela	Queimação
Frutado	Transparência	Doçura
Vegetal		Amargor
Especiaria		
Bioquímico/químico (fermentado, plástico, solvente)		
Madeira		
Avaliação geral positiva		
Avaliação geral negativa		

3.2.4.1.2 TESTE DE CONSUMIDOR HEDÔNICO

Uma escala da pontuação hedônica que varia de 1 (não gostei) a 9 (gostei muito) foi utilizada na averiguação dos parâmetros de aparência, aroma e sabor (Figura 4) por 260 consumidores de bebida alcoólica destilada de ambos os gêneros, cuja idade dos mesmos variou entre 21 e 70 anos, com o intuito de se averiguar o balanço harmônico entre as características positivas e negativas da cachaça, gerando-se o índice hedônico (IH - grau de preferência do consumidor). Todas as amostras foram fornecidas sem nenhuma informação

previa sobre o produto.²⁹ Quatro series de sete amostras de cachaças foram fornecidas de forma randômica sem replicas. As amostras envelhecidas e não envelhecidas foram fornecidas separadamente para cada consumidor. Cada amostra foi avaliada 45 vezes e os valores médios das pontuações hedônicas ao avaliar a aparência, aroma e sabor pelos consumidores deram origem ao Índice Hedônico (IH). Uma vez que o valor médio da escala hedônica é 4,5, foi estabelecido de maneira arbitrária, que o valor de IH igual a 6 serviria como referencia na classificação das amostras de cachaças de acordo com a sua qualidade. Assim, as amostras cujas notas de IH foram menor que 6 foram consideradas com baixa qualidade e as com IH maiores que 6, de alta qualidade sensorial.

Figura 4 - Ficha de avaliação da análise sensorial dos consumidores (Análise hedônica).

Nome:				Data:			Amostra:	
<p>Você esta recebendo uma amostra de cachaça. Considerando as características indicadas abaixo, assinale a sua opinião sobre as mesmas.</p>								
Aparência – O quanto a aparência do produto é ou não atrativa								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Desgostei muitíssimo				Não gostei nem desgostei				Gostei muitíssimo
Sabor – O quanto é agradável ou desagradável								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Desgostei muitíssimo				Não gostei nem desgostei				Gostei muitíssimo
Aroma – O quanto é agradável ou desagradável								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Desgostei muitíssimo				Não gostei nem desgostei				Gostei muitíssimo

3.3 METODOLOGIAS ANALÍTICAS

Alcoóis Superiores e Ácido Acético.³² Metanol, propanol, isobutanol, 1-butanol, 2-butanol, álcool isoamílico e ácido acético foram determinados por injeção direta de 1.0 µL da amostra, sem pré-tratamento, em Cromatógrafo para fase Gasosa (Hewlett-Packard, HP 5890-A GC) acoplado a detector de ionização de chama (*FID* - *Flame Ionization Detector*) e utilizando uma coluna HP-FFAP (polietileno glicol esterificado; 50 m x 0.20 mm x 0.33 µm). A temperatura do injetor e do detector foi de 250 °C e a razão de *split* foi de 1:20. A rampa de temperatura utilizada foi 55 °C (5 min); 2 °C min⁻¹ até 100 °C (3 min), 5 °C min⁻¹ até 190 °C (30 min); 5 °C min⁻¹ até 220 °C (15 min). A identificação e a quantificação dos compostos foram realizadas através da comparação do tempo de retenção dos padrões analíticos e pelo método de adição de padrão respectivamente.

Aldeídos e Cetonas.³³ Acetilacetona, formaldeído, 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), acetaldeído, acroleína, furfuraldeído, propionaldeído, butiraldeído, benzaldeído, isovaleraldeído, valeraldeído e 2, 3-butanodiona (diacetil) foram analisadas na forma de suas respectivas 2, 4-dinitrofenil-hidrazonas (aldeídos-DNPHs) utilizando cromatógrafo HPLC Shimadzu, modelo LC-10AD, equipado com detector UV-vis diode array (Shimadzu SPD M6A, comprimento de onda = 365 nm). A separação das hidrazonas foi realizada em coluna Shimadzu Shim-Pak C18 (25 cm x 4.6 mm i.d. x 5.0 µm). O volume injetado foi de 20.0 µL e o gradiente de eluição utilizado foi: metanol/acetonitrila (80/20) e água à razão de 60:40 (v/v) em modo isocrático por 9 min (1.00 mL/min), de 60:40 para 95:5 em 16 min (1.1 mL/min), de 95:5 para 60:40 em 9 min (1.0 mL/min), voltando ao modo isocrático 60:40 nos 15 min. finais (1.00mL/min). A identificação e a quantificação dos compostos foram realizadas através da

comparação do tempo de retenção dos padrões analíticos e pela curva de calibração respectivamente.

Carbamato de Etila. ³⁴ A determinação da concentração de carbamato de etila foi realizada através da injeção direta de 1 µL em modo *splitless*, de amostra sem pré-tratamento em Cromatógrafo para fase Gasosa, modelo GC17A (Shimadzu, Tokyo, Japan) acoplado à um Espectrômetro de Massa seletivo, modelo QP 5050A (Shimadzu, Tokyo, Japan) utilizando impacto eletrônico (70 eV) como forma de ionização. O espectrômetro de massa foi operado no modo SIM (m/z 62) e o carbamato de propila (150 µg/L) foi utilizado como padrão interno. Uma coluna HP-FFAP (polietileno glicol esterificado; 50 m x 0.20 mm x 0.33 µm) foi utilizada. A temperatura do injetor e da interface do detector foram 250 e 230 °C respectivamente. A rampa de temperatura utilizada foi de: 90 °C (2 min); subindo à razão de 10 °C.min⁻¹ até 150 °C (0 min); 40 °C.min⁻¹ até 230 °C (10 min). A quantificação do carbamato de etila foi realizada pelo método de adição de padrão.

Ésteres. ³⁵ Acetato de etila, butirato de etila, hexanoato de etila, lactato de etila, octanoato de etila, nanoato de etila, decanoate de etila, laurate de etila e octanoato de isoamila foram analisados pela injeção direta de 1 µL em modo *split* (1:15), de amostra sem pré-tratamento em Cromatógrafo para fase Gasosa, modelo GC17A (Shimadzu, Tokyo, Japan) acoplado à um Espectrômetro de Massa seletivo, modelo QP 5050A (Shimadzu, Tokyo, Japan) utilizando impacto eletrônico (70 eV) como forma de ionização. 4-methyl-2-pentanol foi utilizado como padrão interno. A separação dos ésteres foi realizada através de uma coluna capilar HP-FFAP cujas características foram acima mencionadas. Ambas as temperaturas do injetor e da interface do detector foram de 220 °C. A programação da temperatura do forno foi de 35 a 180 °C em uma razão de 5 °C.min⁻¹; de 180 a 220 °C à uma razão de 20 °C.min⁻¹ (5 min). A quantificação foi feita com base na curva de calibração.

Ácidos Orgânicos. ²⁶ Foram analisados os ácidos láctico, glicólico, pirúvico, succínico, cáprico, citramálico, láurico, mirístico e palmítico. A metodologia envolveu a evaporação à secura de 20,0 mL cachaça em temperatura ambiente sob fluxo de nitrogênio e subsequente adição de 200 μL da solução derivatizante (100 μL de N-methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide - *MSTFA*) e 100 μL de ácido nonanóico – padrão interno, 100 mg.L^{-1} em uma solução de acetonitrila). Foi utilizado para a análise, um Cromatografo para fase Gasosa, modelo Hewlett-Packard 5890 equipado com detector de ionização por chama (*FID* - *Fire ionization Detector*). Uma coluna capilar DB-5 (5%-phenyl-methylpolysiloxane; 50 m x 0.20 mm x 0.33 μm) foi utilizada para a separação dos respectivos derivados silânicos dos ácidos orgânicos. A programação da temperatura do forno foi de: 60°C (2 min) até 100 °C em uma razão de 25 °C.min⁻¹; de 100 até 300 °C (5 min) à razão de 10 °C.min⁻¹. O volume injetado de amostra foi de 1 μL , utilizando o modo *split* (1:15). A identificação e a quantificação dos compostos foram realizados por comparação do tempo de retenção com os respectivos padrões analíticos e pela curva de calibração respectivamente.

Dimetil Sulfeto. ³⁶ A determinação do dimetil sulfeto foi analisado utilizando-se um concentrador (Purge-Trap, OI Analytical, model 4560) usando helio de alta pureza (99.999%) acoplado a um cromatografo gasoso (Shimadzu, model GC17A) equipado com um detector de massa seletivo (Shimadzu, model GC-MS-QP5050A) utilizando impacto eletrônico de 70 eV como modo de ionização. Uma coluna esterificada com polietileno glicol (HP-FFAP, 50 m x 0.2 mm, 0.3 μm ; Hewlett-Packard) foi utilizada na separação cromatográfica. A injeção da amostra foi realizada do modo on-column. O gradiente de temperatura foi ajustado de 60 °C/ 5 min, aumentando até 200 °C, à uma taxa de variação de 10 °C min⁻¹. Gás hélio a um fluxo de 1 mL min⁻¹ foi utilizado como gás de arraste. O espectrômetro de massa foi operado no modo de íon seletivo (SIM, *m/z* 62).

Metais.³⁷ A análise foi realizada por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES) (Optima 3000 Dual View, Perkin-Elmer). 50,0 mL de amostra foram colocados em um béquer de 150 mL e posteriormente digeridos com 10.0 mL de ácido nítrico (HNO₃), com temperatura entre 100-120°C, até que o volume da mesma fosse reduzido a 5,0 mL. Na temperatura ambiente, a amostra foi transferida para um frasco de 25.0 mL e diluída com solução de HNO₃ 5.0% para posterior análise. A curva de calibração foi construída utilizando-se solução padrão de metais. As amostras foram feitas em triplicata.

3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A determinação da diferença significativa da concentração dos compostos químicos presentes nas aguardentes, considerando os diferentes procedimentos adotados durante a produção da mesma, foi realizada por análise estatística univariada (análise de variância - ANOVA) e Testes de médias de Tukey.^{38, 39}

3.5 ANÁLISE MULTIVARIADA

3.5.1 Análise Exploratória

Em muitas áreas do conhecimento científico (biologia, química, geografia, entre outras), dispõe-se de uma grande quantidade de dados, os quais são tratados com ferramentas estatísticas multivariadas a fim de melhor interpretar os resultados. O principal objetivo da análise exploratória é fornecer uma verificação da qualidade dos dados e determinar se o seu conteúdo é capaz de extrair informações importantes inerentes ao assunto avaliado. A análise exploratória é feita por meio de computação gráfica e de padrões de associação das variáveis

independentes de conjuntos de dados multivariados. Os algoritmos utilizados na análise exploratória reduzem o conjunto grande e complexo banco de dados a um conjunto de dados de mais fácil compreensão e visualização. Esta redução fornece informações sobre as correlações existentes entre as amostras e as variáveis. As técnicas de análise exploratórias mais utilizadas hoje em dia são: Análise de Componentes Principais e Análise Hierárquica de Grupos.^{38,39}

A Análise de Componentes Principais (*PCA – Principal Components Analysis*) é uma poderosa ferramenta de análise exploratória ferramenta que permite revelar as relações entre as variáveis medidas e os agrupamentos entre amostras reduzindo a dimensionalidade do conjunto de dados através da combinação linear das variáveis independentes originais.^{38,39}

Análise Hierárquica de Grupos (*HCA – Hierarchical Cluster Analysis*) foi também utilizada no intuito de se observarem agrupamentos naturais entre as amostras de acordo com as semelhanças entre as variáveis estudadas. Esta metodologia calcula e compara as distâncias nos gráficos de HCA chamados de dendrogramas entre as amostras, utilizando-se de algoritmos diferentes da Análise de Componentes Principais. Quanto menores estas distâncias, mais similares entre si serão as amostras. Amostras dissimilares serão separadas por distâncias relativamente grandes.³⁸⁻⁴¹

Nas Tabelas 3 e 4 podem ser observados os algoritmos (distância) mais utilizados durante a Análise Hierárquica de Grupos para o calculo das distâncias entre as amostras e os métodos de ligação entre os grupos. A definição da medida da distancia entre as amostras e dos métodos de ligação entre os grupos são adequados com condição do banco de dados a ser avaliado.³⁸⁻⁴¹

Tabela 3 - Medidas de Distância entre as amostras na HCA. ^{38,39}

Tipo de distância	Fórmula	Observações
Euclidiana	$D(x, y) = \{\sum_i (x_i - y_i)^2\}^{1/2}$	Usa dados brutos. Não é afetada por adição, mas por mudança de escala.
Euclidiana Quadrada	$D(x, y) = \sum_i (x_i - y_i)^2$	Quando se deseja colocar maior peso nos objetos que estão mais separados.
Manhattan	$D(x, y) = \sum_i x_i - y_i $	Semelhante à distância Euclidiana simples.
Porcentagem de discordância	$D(x, y) = \text{número de } \sum_i (x_i \neq y_i) / i$	Útil se os dados incluídos na análise são categóricos (ou nominais) por natureza.

Tabela 4 - Métodos de Ligação entre Clusters na HCA. ^{38,39}

Método de Ligação	Utilidade
Simple	A aglomeração é baseada na Distância mínima entre os clusters. Também chamado de “vizinho mais próximo”. Tende a enfileirar objetos para formar clusters, originando longas cadeias. Mais indicado para grupos claramente definidos.
Completa	A distância é determinada entre clusters pela maior distância entre dois objetos em clusters diferentes. Também chamado de “vizinho mais distante”. Garante que todas as amostras em um cluster estejam a uma distância máxima e tende a produzir clusters com diâmetros similares. Os resultados podem ser sensíveis a <i>outliers</i> .
Média	A distância entre dois clusters é calculada como a distância média entre todos os pares de amostras nos dois diferentes clusters. A ligação média usa uma medida mais central da localização.
Centróide	Centróide de um cluster é o ponto médio (ou “centro de gravidade”) o espaço multidimensional definido por dimensões. A distância ente dois clusters é definida como a diferença entre dois centróides.
Mediana	A distância entre os dois clusters é definida pela distancia mediana. Semelhante a média centróide ou método, embora ele reduz o efeito de outliers..
Método de Ward	Difere dos métodos anteriores porque usa uma abordagem de análise de variância para avaliar as distâncias entre clusters. Isto é, minimiza a soma dos quadrados de quaisquer dois clusters (hipotéticos) que possam ser formados em cada etapa. Método muito eficiente, porém, tende a criar clusters de pequeno tamanho. Sensível à <i>outliers</i> .

3.5.2 Métodos de Classificação

Modelos de classificação multivariadas são construídos com o objetivo de avaliar a possibilidade de classificar amostras de cachaças de acordo com categoria que estas se encontram, em princípio devido às similaridades decorrentes do tipo de procedimento utilizado durante a construção do banco de dados.³⁸⁻⁴³

Para tanto, Análise discriminante linear (LDA), K-ésimos Vizinhos mais Próximos (KNN), Classificação de Modelagem Independente para Analogia de Classes (SIMCA) e Análise Discriminante com Calibração Multivariada por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA) foram utilizados como as técnicas de classificação multivariadas.³⁸⁻⁴⁵

Análise discriminante linear (LDA) é um dos métodos de classificação paramétricos de reconhecimento de padrões, que usa limites lineares ideais para se definir uma classe.⁴² Tal como a PCA, o LDA é um método que também permite a de redução de variáveis. Entretanto, LDA seleciona as direções que atingem um máximo de separação entre as diferentes classes e não na direção que mantém a variabilidade máxima na menor dimensão entre os dados conforme a PCA.^{44,45}

KNN tem como objetivo categorizar uma amostra desconhecida com base na sua similaridade (neste caso, a semelhança no perfil químico) com amostras já pré-classificadas. Especificamente, a classe a ser prevista de uma amostra desconhecida depende da classe dos seus k vizinhos mais próximos (amostras). A amostra desconhecida é classificada em determinada classe de acordo com algum critério de agrupamento dos k vizinhos mais próximos selecionados, podendo utilizar-se da distância Euclidiana ou de Mahalanobis como critério de similaridade entre as amostras do banco de dados.⁴³

No método SIMCA, assume-se que os valores medidos para um grupo de amostras semelhantes tendem a uma distribuição uniforme e modelável. Ao se aumentar o número de

amostras, a distribuição deve ficar cada vez mais uniforme. Neste método, cada classe do conjunto de treinamento é submetida a uma análise de componentes principais, com o objetivo de se determinar o número de PCs necessário para descrever cada classe, construindo-se uma hipercaixa envolvendo as amostras de cada classe, cujos limites são definidos com um dado nível de confiança.⁴³

O poder de discriminação dos modelos SIMCA ao diferenciar as classes é dado pela “distância e os resíduos entre classes”. A atribuição de uma amostra teste a uma dada classe baseia-se na projeção da mesma no espaço dos *scores* e sua distância das fronteiras da classe em questão. Isto é repetido para todas as classes e, no final, se os modelos não apresentarem poder de discriminação suficiente, a amostra pode ser membro de mais de uma classe, ou não pertencer a nenhuma delas.⁴³

A análise discriminante com calibração multivariada por mínimos quadrados parciais (PLS-DA) é um método supervisionado de regressão multivariada baseado em análise discriminante empregado para classificação de amostras. Tal método baseia-se na rotação das componentes principais da PCA de tal forma a se obter uma máxima separação das classes. Trata-se de uma técnica que visa encontrar variáveis latentes no espaço multivariado que discriminem classes no conjunto de treinamento usando um modelo de mínimos quadrados parciais (PLS), calculando-se um limiar, em que o número de falsos positivos/negativos é minimizado para a predição de novos dados.^{43, 46, 47}

As Matrizes de dados utilizadas nas análises quimiométricas foram construídas de acordo com a quantidade de amostras e variáveis utilizadas no estudo. As ferramentas multivariadas foram aplicadas utilizando os programas Minitab 15.1.1 (MINITAB® e MINITAB logo™ da Minitab Inc.). Os métodos de KMN, SIMCA e PLS-DA foram realizados utilizando-se do Pirouette® v. 4.0 (Infometrix Inc., Bothell, USA).

4 COMPARAÇÃO DO PERFIL QUÍMICO ENTRE CACHAÇAS DE UM MESMO VINHO DESTILADAS EM ALAMBIQUES E EM COLUNAS

4.1 Introdução

Uma das etapas mais importantes da produção de cachaça é o processo de destilação, o qual pode ser conduzido utilizando alambiques de cobre e colunas de aço inoxidável.^{14, 15, 19, 24-26, 48} Quase em sua quase totalidade, produção de cachaça em larga escala (cachaça ‘industrial’), caracteriza-se pelo processo de destilação realizado de modo contínuo em colunas de aço inox, em que a entrada do vinho na coluna e as respectivas saídas do destilado e do vinhoto ocorrem simultaneamente. Neste caso, de cada tonelada de cana-de-açúcar processada, podem ser obtidos de 140 a 190 L de aguardente a 47,5% de etanol em volume, a 20 °C, segundo o grau de maturação da cana-de-açúcar e as consequentes eficiências nas fases de extração do caldo, fermentação do mosto e destilação do vinho.⁴⁸

Na produção em pequena escala (cachaça “artesanal”), o processo de destilação é realizado em alambiques de cobre, onde ocorre a separação do destilado em três diferentes frações através do processo denominado “corte”. A primeira fração a ser recolhida nesse processo é chamada de “cabeça” e seu teor alcoólico varia entre 55 e 65% em volume, a 20⁰ C, sendo o volume coletado correspondente a 5 a 10% do volume total destilado. Sua separação remove o excesso dos compostos mais voláteis e ou mais solúveis em etanol do que em água. A segunda fração é o “coração” (parte nobre do destilado), que é utilizada para fins comerciais, possui teor alcoólico entre 43 a 45% em volume, a 20⁰ C, correspondendo a 75 a 80% do volume total do destilado. A última fração, a “cauda”, começa a ser coletada quando o teor alcoólico do destilado que flui na bica do alambique é da ordem de 38% em volume, a 20⁰ C, estendendo-se até que o seu volume atinja cerca de 10% do destilado total produzido. A fração “cauda” contém o excesso de compostos menos voláteis que o etanol e mais solúveis

em água do que em etanol, como o ácido acético e o 5-HMF.^{49,50} As frações cabeça e cauda são geralmente descartadas ou reutilizadas por alguns produtores em uma próxima destilação, sendo adicionados a um novo vinho.

Nestas pequenas unidades, a cada tonelada de cana processada, podem ser obtidos de 80 a 120 L de aguardente (fração “coração”). Do 1,4 bilhão de litros de cachaça produzidos anualmente no Brasil, cerca de apenas 30 % são destiladas em alambiques.^{12, 48, 51}

Dentre os vários impostos incidentes sobre a produção de aguardente, destaca-se o Imposto sobre Produtos Industrializados (IPI), oriundo da Constituição Federal de 1988. Este imposto tem como objetivo dificultar o acesso a produtos considerados supérfluos ou prejudiciais à saúde, além de atender a interesses que influenciam a política governamental, como por exemplo, incentivo ao consumo e à produção de certos itens. Portanto, um dos princípios aplicáveis ao IPI é o da seletividade.⁵²

Vale salientar que o valor do IPI a ser pago não é um percentual, conforme é feito no caso de outros impostos como o Imposto sobre Operações relativas à Circulação de Mercadorias (ICMS), a Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social. (COFINS), a Contribuição Social sobre o Lucro Líquido (CSLL) entre outros.⁵²

A legislação determina que o valor de IPI sobre as bebidas alcoólicas destiladas depende do seu enquadramento nas classes de bebidas, ou seja, como o a mesma foi obtida e colocada à venda. Como exemplo, podemos citar a capacidade do recipiente em que o destilado é comercializado, os preços normais de venda efetuada pelo estabelecimento industrial, se o produto foi adoçado ou envelhecido entre outros aspectos. Assim, dependendo do enquadramento da bebida em uma das classes previstas pelo sistema de tributação, o valor de IPI pode variar de forma arbitrária de R\$ 0,14 a R\$ 17,39 para cada garrafa de bebida.⁵² Assim, tal arbitramento do valor de enquadramento em determinada classe tem relação como a base de cálculo o valor de venda do produto e da alíquota. Como esta última é idêntica tanto para a cachaça artesanal quanto para a cachaça industrial, fica evidente a desvantagem dos

produtores de cachaça “artesanal” na competição pelo mercado, uma vez que seu custo de produção é maior que o da cachaça “industrial”.⁵²

De acordo com os dados fornecidos por representantes do setor de produção de aguardente, pode-se afirmar que o custo da produção de uma garrafa de cachaça não envelhecida elaborada a partir do processo industrial é de aproximadamente de R\$0,46 a R\$0,48, enquanto que o da produção artesanal, devido a suas variantes, é estimativa em torno de R\$1,20.⁵¹

Este fato motiva os produtores de cachaça artesanal a pleitearem a rotulação das cachaças de acordo com o processo pela qual esta foi destilada. Assim procedendo, entendem que poderão agregar valor ao destilado. Hoje em dia, ambos os destilados podem ser discriminados com base nas diferenças entre as suas respectivas composições químicas por meio do uso de diferentes metodologias analíticas.^{18-20, 24-26} Portanto, estaria assim justificada a inclusão da informação da procedência do processo de destilação no rótulo das aguardentes.

Entretanto, todas as amostras analisadas anteriormente retratam as diferenças entre os destilados de alambique e os de coluna utilizando amostras provenientes da destilação de vinhos diferentes. Assim, as diferenças de perfis químicos entre as mesmas poderiam ser atribuídas também aos diferentes procedimentos da etapa fermentativa, aos quais os caldos de cana foram submetidos e não somente ao processo de destilação.^{18-20, 24-26}

Com o intuito de obter maiores informações sobre este assunto, foi avaliada a composição química das três frações de destilados obtidos durante a destilação em alambiques de cobre, comparando-as com a dos destilados de colunas aço inox, oriundos do mesmo vinho.

4.2 Resultados e discussão

A Figura 5 apresenta o perfil quantitativo para os compostos químicos analisados nas três frações do destilado de alambique (cabeça, coração e cauda) e do destilado de coluna. São similares os perfis de alcoóis e ésteres totais para os destilados de coluna e a “fração coração” do alambique. Quando comparadas as concentrações de alcoóis e ésteres totais das frações de “cabeça” e de “coração”, observa-se que o primeiro corte reduziu as concentrações no “coração” à aproximadamente metade e a um décimo respectivamente, quando comparamos os valores dessas concentrações na fração “cabeça”. Comportamento semelhante foi observado com relação à concentração dos aldeídos, a qual apresenta uma variação significativa entre as três frações do alambique devido à aplicação dos cortes. Quando comparamos as concentrações de aldeídos totais entre a fração “coração” e o destilado de coluna, este último apresentou concentrações três vezes superiores às do produto de alambique.

Quanto à acidez total, as cachaças de coluna apresentaram concentrações inferiores as das três frações do alambique. No caso das frações dos alambiques, o segundo corte realizado entre as frações de “coração” e “cauda” reduziu pela metade a acidez total da fração “coração”.

Figura 5 - Perfil Quantitativo (mg/L) dos destilados de Alambique e de Colunas, obtidos à partir de um mesmo vinho.

Foi sugerido anteriormente^{18-20, 24-26} que as cachaças destiladas em colunas de aço inox apresentam em geral concentrações de carbamato de etila superiores a das cachaças de alambique. A Tabela 5 apresenta teores de carbamato de etila para as três frações de alambique e do correspondente destilado de coluna, considerando-se o mesmo vinho. Estes resultados experimentais indicam que a concentração de carbamato de etila decresce segundo: “cabeça” > ”coração” > ”cauda”.

As somas das concentrações de carbamato das frações “cabeça” “coração” e “cauda” dos destilados de alambique são em geral compatíveis com o teor deste, no destilado de coluna. Assim, as cachaças oriundas dos alambiques tendem a apresentar menores concentrações de carbamato com relação ao produto de colunas devido ao processo de cortes.

Galinaro et. al., 2011 [53] demonstraram que, durante a primeira semana após a destilação, ocorre um aumento gradual na concentração de carbamato de etila em aguardentes oriundas do mesmo vinho e destiladas em alambique e em coluna. Após este período, ocorre uma estabilização no teor de uretana.

Tabela 5 - Concentração de Carbamato de Etila (μgL^{-1}) nas três frações de destilado de alambique e do destilado de coluna, obtidos à partir de um mesmo vinho.

Vinho	Cabeça	Coração	Cauda	Coluna
Vinho 29	247	152	75	147
Vinho 30	< L Q	< L Q	< L Q	< L Q
Vinho 31	66	58	< L Q	125
Vinho 32	101	< L Q	79	< L Q
Vinho 33	583	216	63	812
Vinho 34	395	152	99	644

< LQ = Abaixo do Limite Quantificação (40 ppb); Incerteza $\pm 5\%$;

Desta forma, o carbamato de etila formado pós-destilação deve-se à presença de potenciais precursores nas diversas frações do destilado.^{18, 54, 55} Entretanto, as diferenças entre as concentrações de carbamato de etila observadas nos destilados de coluna e nas frações de alambique são aqui devidas ao processo de destilação e independentes do processo fermentativo.

Análise multivariada foi aplicada ao conjunto de dados analíticos da Tabela 6, a fim de verificar as possíveis semelhanças entre as amostras. A Análise de Componentes Principais mostra por meio do Gráfico de *Scores*, (Figura 6a) a formação de quatro agrupamentos distintos, correspondentes a cada uma das três frações de alambique e ao destilado de coluna. A PCA foi capaz de discriminar os quatros diferentes tipos de destilado com uma variância total de 71,2 % explicada por meio da soma das três primeiras componentes principais (PC1= 45,8 %, PC2= 14,7 % e PC3= 10,7 %).

O Gráfico de *Loading* (Figura 6b) evidencia quais os compostos mais relevantes para a distribuição das amostras no espaço. Os compostos responsáveis pela definição e consequente separação do grupo referente à fração de “cabeça” foram os alcoóis superiores, ésteres (exceto o lactato de etila), aldeídos (exceto o 5-HMF), mais voláteis que o etanol e os ácidos graxos

de cadeia longa (cáprico, láurico, mirístico e palmítico), menos voláteis que o etanol e mais solúveis em etanol do que em água.^{49,50} Os ácidos acético, láctico, citramálico, glicólico, succínico e pirúvico, lactato de etila, e 5-HMF foram as variáveis mais representativas para a formação do grupo correspondente às amostras da fração de cauda do destilado de alambique.

Figura 6 - Análise de Componentes Principais de amostras de vinhos destilados em alambiques e em colunas.

Figura 6a - Gráfico de *Scores*

Figura 6b - Gráfico de *Loading*

Um refinamento desta análise multivariada foi efetuado considerando-se os pesos de cada variável nas correspondentes componentes principais (PC1, PC2 e PC3). Foram selecionadas onze variáveis das trinta e nove originais: lactato de etila, acetato de etila, álcool isoamílico, carbamato de etila, acetaldeído, ácidos cáprico, láurico, lático e acético, benzaldeído e o 5-HMF. Essas permitem a discriminação clara dos quatro grupos formados no gráfico de *Scores* (Figura 7a). Esse número reduzido de variáveis, simplificando o procedimento, não implicou em perda de qualidade do resultado da análise. Pelo contrário, um aumento na variância de 10,5 % foi observado (PC1= 49,5 %, PC2= 17,8 % e PC3= 14,5 %) em relação ao resultado anterior. De acordo com o gráfico de *Loading* (Figura 7b), o acetato de etila, álcool isoamílico, acetaldeído e os ácidos cáprico e láurico, contribuíram para a separação dos grupos na PC1 (49,5 %), caracterizando o grupo referente à fração “cabeça”. O lactato de etila, 5-HMF e os ácidos lático e acético contribuíram para a separação na mesma PC1, caracterizando o grupo referente à fração “cauda”. Carbamato de etila e benzaldeído contribuem com a separação no eixo da PC2 (17,8 %) e caracterizam o grupo referente às cachaças de coluna.

Figura 7 - Análise de Componentes Principais de amostras de vinhos destilados em alambiques e em colunas com o número de variáveis reduzidas.

Figura 7a - Gráfico de *Scores*.

Figura 7b - Gráfico de *Loading*.

Embora aparentemente similares no gráfico de *Scores* da Figura 6a, as amostras oriundas do alambique de cobre (fração “coração”) e as amostras de colunas de aço inox,

quando analisadas individualmente pela Análise de Componentes Principais, mostraram-se completamente diferentes no que diz respeito ao seu perfil químico. Tal observação pode ser constatada no gráfico de *Scores* da Figura 8a onde a composição individual dos ácidos orgânicos foi adicionada ao conjunto de descritores químicos propostos anteriormente por Reche, et. al., 2009 [20]. Os resultados mostraram um aumento de 34.4 % na variância dos dados analíticos (PC1= 62,1 %; PC2= 23,3 %; PC3= 9.3 %), aumentando a capacidade discriminante dos modelos químicos gerados para diferenciar ambos os destilados.

Figura 8 - Análise de Componentes Principais da fração “coração” e o respectivo destilado de coluna.

Figura 8a - Gráfico de *Scores*

Figura 8b - Gráfico de *Loading*

O dendrograma na Figura 9 foi construído utilizando-se todas as trinta e nove variáveis do banco de dados. O Método de Ligação *Ward's* (utilizado para determinar a distância entre os grupos das amostras) e a Distância de Manhattan (utilizada para medir a distância entre as amostras) foram os algoritmos hierárquicos estatísticos que melhor agruparam as amostras de acordo com o perfil químico das amostras. Os destilados de alambique e de coluna foram novamente diferenciados na Figura 8, reforçando as conclusões da análise de componentes principais. De acordo com os resultados da análise hierárquica de grupos, o grupo correspondente à fração “cabeça” apresentou a menor similaridade com relação aos demais grupos, seguidos da fração “cauda”.

Figura 9 - Análise Hierárquica de Grupos de amostras de vinhos destilados em alambiques e em colunas.

A avaliação dos resultados analíticos pelas técnicas quimiométricas aqui utilizadas, sugere que embora não ocorra o processo de cortes durante a destilação em colunas, a composição química destes destilados, devido ao elevado número de bandejas de destilação (pratos teóricos), apresenta uma composição química intrínseca, diferente das frações de “cauda” “coração”, “cabeça” oriundas do destilado de alambique.

Tabela 6 - Valores de Concentração (mg.L⁻¹) das Frações de Alambique e do Destilado de Coluna Obtidos de um Mesmo Vinho

Compostos químicos	A29	A30	A31	A32	A33	A34	A29	A30	A31	A32	A33	A34	A29	A30	A31	A32	A33	A34	A29	A30	A31	A32	A33	A34
	Fração Coração						Coluna						Fração Cabeça						Fração Cauda					
Acido Lático	15.25	3.24	11.1	9.21	13.02	35.51	4.365	2.28	4.41	6.36	2.77	6.05	4.87	2.16	2.66	2.33	2.98	12	51.5	32.5	48.3	11.9	64.2	97.5
Acido Glicólico	0.29	0.044	0.216	0.201	0.231	0.694	0.039	0.052	0.048	< LD	0.058	0.044	0.085	0.07	0.085	0.1	0.17	< LD	0.65	< LD	0.545	< LD	1.09	1.51
Acido Pirúvico	0.1	0.4	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0.005	< LD	< LD	< LD	0.02	< LD	0.325	1.3	< LD	< LD	< LD	< LD
Succinic Acido	0.02	0.01	0.02	0.04	0.02	0.023	0.04	0.09	0.022	0.024	0.02	0.02	0.018	0.02	0.02	< LD	0.02	0.03	0.033	0.03	0.04	< LD	0.05	0.05
Acido Caprico	0.18	< LD	0.129	0.258	0.461	< LD	0.59	< LD	0.561	0.232	0.89	1.22	3.945	0.74	2.32	1.15	3.49	10.4	0.255	< LD	0.175	0.35	0.67	0
Acido Laurico	0.061	< LD	0.057	0.053	0.13	0.061	0.15	0.099	0.137	0.053	0.174	0.276	0.523	0.06	0.205	0.13	0.28	1.62	0.075	< LD	0.095	0.09	0.1	0.11
Acido Mirístico	0.066	0.072	0.073	0.082	0.074	0.037	0.02	0.009	0.016	0.023	0.007	0.025	0.21	0.12	0.155	0.19	0.12	0.41	0.125	< LD	0.16	0.14	0.18	0.18
Acido Palmítico	0.287	0.23	0.28	0.198	0.33	0.39	0.119	0.11	0.114	0.118	0.106	0.14	0.758	0.41	0.525	0.64	0.38	1.6	0.23	0.27	0.215	0.16	0.36	0.13
Acido Citramálico	0.045	< LD	0.049	0.035	0.079	0.064	0.021	0.014	0.017	< LD	0.05	0.02	0.018	< LD	0.01	< LD	0.02	0.05	0.143	< LD	0.12	0.06	0.33	0.18
Acido Acético	32.9	5.98	30.35	24	64.8	36.7	8.37	5.34	5.55	17.3	5.1	5.75	9.69	4.43	8.62	17.1	9.22	8.02	54.1	43.5	49.05	45.1	53	74.7
Acetylacetone	0.015	< LD	< LD	< LD	0.06	< LD	0.044	< LD	0.044	< LD	0.089	0.089	0.024	< LD	< LD	< LD	0.095	< LD	0.007	< LD	< LD	< LD	0.028	< LD
Formaldeído	0.008	0.008	0.008	0.009	0.008	0.005	0.018	0.014	0.018	0.012	0.022	0.022	0.026	0.019	0.019	0.02	0.048	0.017	0.005	0.002	0.004	0.005	0.012	0.003
5-HMF	0.022	0.046	0.016	0.02	0.013	0.012	0.138	0.091	0.152	0.143	0.16	0.16	0.015	0.025	0.016	0.015	0.018	0.004	0.021	0.051	0.012	0.015	0.009	0.008
Acetaldeído	0.493	0.88	0.495	0.618	0.372	0.104	2.004	4.247	1.41	0.95	1.41	1.41	4.187	6.06	4.166	5.908	2.423	2.355	0.107	0.031	0.058	0.073	0.283	0.042
Acroleína	0.041	< LD	0.008	0.15	0.011	0.005	0.006	< LD	0.007	0.004	0.01	0.01	0.035	< LD	0.024	0.091	0.028	0.021	0.008	< LD	0.006	0.021	0.008	0.004
Propionaldeído	0.012	0.002	0.011	0.028	< LD	0.02	0.021	0.047	0.014	0.021	0.007	0.007	0.038	0.02	0.036	0.072	0.007	0.052	0.007	< LD	0.006	0.017	< LD	0.012
Butiraldeído	0.009	0.013	0.011	0.012	0.001	0.01	0.011	0.022	0.008	0.013	0.004	0.004	0.085	0.1	0.097	0.116	0.093	0.031	0.005	0.007	0.006	0.008	< LD	0.006
Furfuraldeídoe	0.005	< LD	0.003	< LD	0.013	0.006	0.008	0.006	0.003	0.026	< LD	< LD	0.011	0.013	0.006	< LD	< LD	0.029	0.006	< LD	0.007	0.006	0.009	0.008
Benzaldeído	0.017	< LD	0.005	0.011	0.058	< LD	0.05	< LD	0.05	< LD	0.1	0.1	0.044	< LD	0.043	0.067	0.089	0.019	0.008	< LD	0.003	0.006	0.025	< LD
Valeraldeídoe	0.005	< LD	< LD	0.022	< LD	< LD	0.041	0.092	0.03	0.049	0.012	0.012	0.254	0.112	0.182	0.538	0.146	0.219	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Diacetil	0.074	0.111	0.062	0.171	< LD	0.013	0.017	0.035	0.016	0.033	< LD	< LD	0.11	0.142	0.116	0.203	0.004	0.09	0.023	0.034	0.019	0.053	< LD	0.004
Acetato de Etila	26.9	17.5	26.35	37.7	17.3	35.2	61.45	70.9	62.55	49.8	55	70.1	373.8	262	384	465	401	367	19.3	6.91	20.65	26	15.3	28.9
Butanoato de Etila	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	1.15	0.912	1.135	1.04	1.4	1.23	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Hexanoato de Etila	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0.41	0.38	0.474	< LD	0.68	0.57	3.82	1.39	3.47	2.07	6.96	4.87	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Lactato de Etila	26.4	16.4	25.5	27	24	38.2	11.53	3.81	12.5	12.9	12.1	17.3	14.22	10.3	13.8	15.3	12.3	19	28	24.6	26.25	39.7	19.7	27.9
Octanoato de Etila	0.63	0.276	0.55	1.13	0.598	0.5	1.79	1.24	1.745	0.838	2.25	2.82	24.67	4.38	26.1	12	40.2	42.1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

Tabela 6 - Continuação

Compostos químicos	A29	A30	A31	A32	A33	A34	A29	A30	A31	A32	A33	A34	A29	A30	A31	A32	A33	A34	A29	A30	A31	A32	A33	A34
	Fração Coração						Coluna						Fração Cabeça						Fração Cauda					
Nonanoato de Etila	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0.47	< LD	0.57	0.74	0.61	0.55	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Decanoato de Etila	2.08	0.71	2.21	3.2	2.92	1.51	4.2	2.73	3.75	2.14	4.77	7.15	28.3	6.17	30.1	16.7	43.6	46.8	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Octanoato de Isoamila	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0.01	< LD	< LD	< LD	0.06	< LD	0.25	0.06	0.23	0.15	0.51	0.31	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Dodecanoato de Etila	0.21	0	0.16	0.317	0.52	< LD	1.91	0.69	1.64	0.54	2.58	3.83	5.04	0.89	4.53	1.84	7.23	10.2	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Metanol	5.38	4.69	3.75	2.81	0.83	13.2	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	7.21	6.77	6.69	5.06	6.61	10.4
2-Butanol	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Propanol	46.9	49.9	40.1	30.3	25.2	82.4	37.8	30	31.5	25.3	33.1	62.8	49.7	46	45.8	45.7	36.7	70.5	23.6	26.4	22.3	18.2	17.9	31.9
Isobutanol	32.4	45.3	31.8	39	20.8	24.6	40.2	38.8	39	34.7	39.2	48	78.8	85.8	80.6	88.2	66	75.4	5.75	7.42	5.52	8.72	3.24	3.62
Butanol	0.48	0.72	0.6	0.47	< LD	0.72	0.51	0.51	0.43	0.36	0.24	0.95	0.73	0.72	0.71	0.7	0.54	0.96	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Álcool Isoamilico	133	207	139	171	106.2	47.7	171	183	172	171	174	158	345	392	374	377	372	242	25.1	28.3	27.45	32.8	12.7	26.6
C E (µg L ⁻¹)	92	< LD	76	< LD	216	152	364	< LD	322	< LD	644	812	51.5	< LD	47.5	20	111	75	57.5	< LD	49	< LD	132	98

5 INFLUÊNCIA DO USO DE LEVEDURAS NATURAIS E INDUSTRIAIS (FLEISHMANN) NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AGUARDENTES DE CANA DE AÇÚCAR

5.1 Introdução

No Estado de São Paulo, a inoculação do caldo de cana de açúcar durante a produção de aguardente pode ocorrer por parte dos produtores, utilizando-se de leveduras “naturais” ou “selvagens” e as chamadas de leveduras “selecionadas” ou “industriais”.^{12,14,15}

As leveduras naturais (ou selvagens) são aquelas já presentes na região onde a aguardente é produzida e que as leveduras do gênero *Saccharomyces Cerevisiae*.^{12,14,15,55-58} Durante esta etapa, há a necessidade de suplementar com nutrientes a solução inoculada a fim de garantir uma maior eficiência na reprodução das leveduras naturais, as quais irão viabilizar o processo de fermentação. Durante este procedimento, o qual é conhecido como preparo do “pé-de-cuba”, são adicionados no caldo de cana de açúcar, misturas de farelo de arroz e/ou farinhas de milho e/ou soja, como suplemento nutricional às leveduras.^{14, 57, 58} Esta mistura é depois mantida à temperatura ambiente por um determinado tempo, com subsequentes adições de caldo de cana até que o aumento do número de leveduras atinja aproximadamente 20% do volume do mosto que será fermentado. Após a conclusão deste ciclo de reprodução das leveduras, o fermento natural está pronto para ser utilizado.^{7,14} Tal procedimento é comumente adotado pelos produtores “artesaniais”, que utilizam alambiques durante o processo de destilação, mas pode também ser utilizado em larga escala.

Dezenas de espécies de leveduras e bactérias diferentes têm sido identificadas em um único mosto durante o processo de fermentação natural da aguardente. Linhagens de leveduras diferentes têm sido isoladas e identificadas, visando o aperfeiçoamento do processo fermentativo da produção de aguardente.^{55, 56}

Já o fermento "industrial" ou "industrial" é um produto obtido a partir da purificação, por meio de procedimentos de separação tecnológicos, de culturas de leveduras. O processo de seleção de estirpes de leveduras é efetuado por identificação e isolamento das mesmas, as quais são multiplicadas em condições assépticas e inoculadas diretamente no caldo de cana. Estas leveduras apresentam como características: fermentação de alto rendimento alcoólico, baixa formação de espumas, alta capacidade de floculação e possuem alta tolerância em condições de estresse da fermentação.¹⁴ Este processo é o mais comumente utilizado na produção de aguardentes em larga escala (destilarias de porte industrial) e também na produção de álcool etílico como combustível. Portanto, colunas de aço inoxidável são os aparelhos mais utilizados durante o processo de destilação. Quando se utiliza do fermento industrial, o volume (ou massa) necessário para a inoculação do mosto é prontamente disponibilizada, evitando o processo de multiplicação das leveduras e, conseqüentemente, seus riscos.

Além da cachaça, outras bebidas alcoólicas têm mostrado diferenças na composição química do vinho em função das diferentes estirpes de leveduras utilizadas durante o processo de fermentação. De um modo geral, isto é verificado avaliando-se apenas o caldo fermentado e não o produto final.⁶⁰⁻⁷⁰ Assim, a identificação dos tipos de processos utilizados durante a etapa fermentativa da produção de aguardente, comparando-se os perfis químicos do destilado pronto para o consumo, destilado tanto em colunas de aço inox quanto alambiques, é a proposta desta seção.

5.2 Resultados e Discussão

As Figuras 10-13 apresentam os perfis quantitativos médios para os compostos químicos analisados nas aguardentes cujas fermentações foram conduzidas utilizando-se leveduras "industriais" e leveduras "naturais" e destiladas em colunas de aço inox. Ambos os

tipos de aguardentes apresentaram perfis quantitativos de metanol e alcoóis superiores e valores de graduações alcoólicas semelhantes. Entretanto, quando comparadas as concentrações de ésteres, de aldeídos, de cetonas, de carbamato de etila, de dimetilsulfeto e de ácido acético, observam-se diferenças consideráveis.

As aguardentes oriundas de leveduras “naturais” apresentaram maiores concentrações de acetato de etila ($86,4 \text{ mg L}^{-1}$) e lactato de etila ($43,5 \text{ mg L}^{-1}$) com relação as aguardentes fermentadas com fermento “industrial” (acetato de etila – $55,1 \text{ mg L}^{-1}$; lactato de etila - $3,2 \text{ mg L}^{-1}$) . As concentrações de butanoato de etila, hexanoato de etila, octanoato de etila, octanoato de isoamila e decanoato de etila são maiores nos destilados que utilizaram as leveduras “industriais”. No caso dos aldeídos, a diferença entre os dois destilados é devida à alta concentração de benzaldeído observada no caso das leveduras industriais. Já as cetonas apresentaram valores abaixo do limite de quantificação.³³ As concentrações dos íons metálicos não apresentaram diferenças significativas entre os dois tipos de aguardentes destiladas em colunas. A concentração do ácido acético nos destilados oriundos de fermentação natural é, em média, sete vezes maior que a do destilado fermentado com levedura industrial. Comportamento semelhante foi observado com relação à concentração de dimetilsulfeto (DMS) cuja diferença foi de aproximadamente sete vezes maior para os destilados oriundos de levedura “natural”. No caso do carbamato de etila, as aguardentes fermentadas com levedura “industrial” apresentaram concentração média de $80 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, muito acima da concentração média das aguardentes fermentadas com leveduras “naturais” que foi de $30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

Figura 10 - Comparação entre as concentrações médias (mg L^{-1}) dos ésteres nas aguardentes fermentadas com leveduras “industriais” (□) e leveduras “naturais” (■), destiladas em colunas de aço inoxidável.

Figura 11 - Comparação entre as concentrações médias (mg L^{-1}) dos metais nas aguardentes fermentadas com leveduras “industriais” (□) e leveduras “naturais” (■), destiladas em colunas de aço inoxidável.

Figura 12 - Comparação entre as concentrações médias (mg L^{-1}) dos aldeídos nas aguardentes fermentadas com leveduras “industriais” (□) e leveduras “naturais” (■), destiladas em colunas de aço inoxidável.

Figura 13 - Comparação entre as concentrações médias dos alcoóis, ácido acético, graduação alcoólica, dimetilsulfeto (mg L^{-1}) e carbamato de etila ($\mu\text{g L}^{-1}$) nas aguardentes fermentadas com leveduras “industriais” (□) e leveduras “naturais” (■), destiladas em colunas de aço inoxidável.

Análise multivariada foi aplicada ao conjunto de dados analíticos da Tabela 7 a fim de verificar as semelhanças entre a composição química das amostras, de acordo com o tipo de levedura utilizada durante o processo fermentativo. Segundo a Análise de Componentes Principais indicada na Figura 14, pode-se observar no Gráfico de *Scores* (Figuras 14a e 14c) a presença de dois agrupamentos distintos, correspondentes aos destilados dos dois diferentes processos fermentativos, das amostras destiladas em colunas de aço inox. A variância total observada na PCA foi de 77,7%, explicada por meio da soma das três primeiras componentes principais (PC1 – 54%, PC2 – 13,4% e PC3 - 10,3 %).

O Gráfico de *Loading*, Figura 14b, evidência que o isobutanol, o hexanoato de etila, o octanoato de etila, o octanoato de isoamila, o decanoato de etila, a graduação alcoólica, o dimetilsulfeto e lactato de etila foram os compostos mais relevantes (com maiores valores de *scores*) que contribuíram para a distribuição das amostras. O dimetilsulfeto e o lactato de etila são os descritores responsáveis pelo agrupamento das amostras referentes à levedura natural e os demais pelo agrupamento das amostras oriundas de leveduras selecionadas. Os destilados produzidos com leveduras naturais apresentaram concentrações superiores de dimetilsulfeto e de lactato de etila com relação aos destilados cuja fermentação foi realizada com leveduras selecionadas. O inverso se verificou com relação às concentrações de isobutanol, álcool isoamílico, hexanoato de etila, octanoato de etila, octanoato de isoamila e decanoato de etila.

Figura 14 - Análise de Componentes Principais das amostras fermentadas com leveduras naturais e selecionadas (*fleischmann*).

Figura 14a - Gráfico de *Scores* (2D)

Figura 14b - Gráfico de *Loading*

Figura 14c. Gráfico de *Scores* (3D)

Análise Hierárquica de Grupos (HCA) também foi aplicada com a finalidade de se observar possíveis semelhanças de perfis químicos entre os destilados em função dos processos de fermentação. Para a obtenção dos resultados que melhor permitiriam correlacionar os dados químicos com o processo, foram utilizados como algoritmos a distância Euclidiana, na ligação entre as amostras de um mesmo grupo, e o método de ligação de Ward's na definição da distância entre os dois grupos distintos para a obtenção do dendrograma da Figura 15, devido aos altos valores de desvio padrão do banco de dados químicos encontrados para cachaças produzidas por diferentes produtores.

O método de ligação de Ward's tem como objetivo agrupar amostras, de forma a minimizar efeito da soma do desvio padrão das amostras dentro de seu respectivo grupo. Observa-se nos dendrogramas da Figura 15 o agrupamento das amostras em função da composição química das amostras de cachaças obtidas de acordo com o processo utilizado durante a etapa fermentativa e os compostos responsáveis pela separação.

É possível observar que o agrupamento referente às cachaças fermentadas com leveduras naturais está correlacionado com as concentrações de dimetil sulfeto, lactato de etila, ácido acético e propanol. Já o isobutanol, o álcool isoamílico, o hexanoato de etila, o octanoato de isoamila, o octanoato de etila e o decanoato de etila contribuíram para agrupar as amostras referentes às cachaças cujas fermentações foram realizadas com leveduras industriais. A HCA agrupou de maneira equivocada apenas três das 29 amostras de cachaças fermentadas com levedura “industrial” no grupo pertencente ao das amostras de cachaça fermentada com levedura “natural”. Tal comportamento é provavelmente devido às baixas concentrações de benzaldeído, hexanoato e octanoato de etila apresentadas nestas amostras de aguardentes.

Figura 15. Análise Hierárquica de Grupos (HCA) das amostras de aguardentes fermentadas com leveduras “naturais” e “industriais”.

O fato de o agrupamento das amostras referente ao processo de fermentação natural estar mais associado às maiores concentrações de ácido acético, lactato de etila e dimetilsulfeto pode ser devido às variantes do processo de preparação do “pé-de-cuba”. Este processo de multiplicação das leveduras é moroso,^{7,14,57,58} tornando o mosto mais suscetível às contaminações bacterianas tais como aquelas do gênero *Acetobacter* e *Lactobacillus*, . Estas contaminações podem ser as razões das maiores concentrações de ácido acético e lactato de etila encontradas nestas amostras. Estes ácidos são também reconhecidos como indicadores potenciais de contaminação bacteriana.^{27,35} Já a concentração de dimetilsulfeto pode estar associada à adição de nutrientes, uma vez que os farelos de milho, de arroz e do fubá, são ricos em cisteína e metionina, aminoácidos conhecidos como potenciais precursores de DMS quando metabolizados por microrganismos.⁷¹⁻⁷⁵

A presença das maiores concentrações de ésteres nas amostras de cachaça fermentadas com levedura “industrial” pode estar correlacionada ao fato de que leveduras “industriais” produzem maiores concentrações de alcoóis superiores durante o processo fermentativo,

favorecendo, conseqüentemente, à formação dos correspondentes ésteres etílicos. ^{76,77}

Existem relatos que concentrações maiores de benzaldeído são observadas em aguardentes fermentadas com espécies de leveduras isoladas de *Saccharomyces cerevisiae*. ⁷⁸

Tabela 7 - Perfil quantitativo (mg/L) das amostras de cachaças destiladas em colunas de aço inox, fermentadas com leveduras industriais e naturais.

Compostos Químicos	Amostras Fermentadas com Fermento “Industrial”																													
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19	A20	A21	A22	A23	A24	A25	A26	A27	A28	A29	A30
Acetato de Etila	12,2	11,6	7,0	7,0	11,9	12,8	14,3	10,1	7,9	11,1	10	10,3	17,2	22,6	5,5	24,8	17	17,9	15	17,2	14,3	16,2	19,1	13,9	97,3	28	790	344	10,5	103
Butanoato de Etila	<LD	0,07	0,14	0,06	0,15	0,07	0,21	0,09	0,04	0,07	0,08	0,2	0,29	0,12	<LD	0,24	0,11	0,11	0,24	<LD	0,5	0,09	0,1	<LD	<LD	<LD	<LD	0,61	0,11	0,15
Hexanoato de Etila	0,1	0,09	0,4	0,12	0,05	0,1	0,21	<LD	0,06	0,14	0,14	0,09	0,18	0,26	<LD	0,21	0,14	0,26	0,63	0,06	0,45	0,43	0,39	0,22	<LD	0,18	0,11	0,08	0,16	0,45
Lactato de Etila	1,53	0,09	0,09	0,24	0,08	0,04	0,25	2,13	2,32	2,42	0,84	0,58	0,3	0,45	1,34	0,9	1,56	<LD	0,79	6,89	0,98	0,92	<LD	1,01	10,7	1,89	14,2	38,2	0,84	1,44
Octanoato de Etila	0,27	0,65	1,89	0,8	0,32	0,8	1,27	0,05	0,74	1,11	0,5	0,46	0,34	1,64	0,09	0,79	0,68	1,23	2,45	0,24	1,02	1,52	0,83	1,03	0,2	0,99	0,26	0,25	0,63	1,9
Nanoato de Etila	<LD	<LD	0,04	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,03	0,08	<LD	<LD	0,02	0,06	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Decanoate de Etila	0,36	1,17	6,48	2,7	1,42	4,46	2,04	0,37	2,04	4,59	1,26	0,87	0,7	4,31	1,13	1,66	1,45	1,99	7,33	0,32	2,7	4,43	2,0	2,49	0,72	2,21	0,23	0,45	1,81	3,44
Octanoato de Isoamila	<LD	0,02	0,12	0,07	<LD	0,06	0,1	<LD	0,03	0,07	<LD	0,04	0,02	0,07	0,02	0,04	<LD	0,04	0,23	<LD	0,11	0,23	0,11	0,05	<LD	<LD	<LD	<LD	0,04	0,08
Dodecanoate de Etila	0,12	0,31	4,03	1,33	0,67	0,93	0,53	0,06	0,83	1,41	0,62	0,23	0,34	1,91	0,47	0,85	0,45	0,62	4,03	0,17	1,42	2,57	0,91	1,02	0,22	0,68	0,11	0,18	0,65	1,2
Formaldeído	<LD	0,03	<LD	0,01	0,01	0,01	0,01	<LD	0,01	0,01	<LD	0,01	<LD	<LD	<LD	0,01	0,01	<LD	<LD	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01	<LD	0,01	0,01	<LD	0,01
5-HMF	0,3	0,11	0,05	0,06	0,08	0,09	<LD	0,07	<LD	0,07	<LD	0,74	0,43	<LD	0,09	0,07	0,05	<LD	<LD	0,14	0,11	0,06	0,4	0,11	0,62	<LD	0,85	0,07	0,08	0,13
Acetaldeído	1,44	1,53	1,54	1,8	3,91	2,71	6,33	1,58	1,94	2,22	3,58	12,21	3,65	2,77	0,87	0,74	0,96	2,13	0,66	2,58	1,97	2,84	5,96	1,18	13,9	2,11	3,04	0,94	1,23	8,83
Propionaldeído	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD
Furfuraldeído	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01	<LD	0,01	0,01	<LD	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Crotonaldeído	<LD	0,03	<LD	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,07	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,04	0,08	<LD	0,06	0,07	<LD	<LD	<LD	<LD	0,03	<LD	<LD
Isobuti/Butiraldeído	0,07	0,07	0,03	0,03	0,09	0,07	0,06	0,07	0,02	<LD	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,04	0,15	0,01	0,11	0,15	<LD	<LD	0,01	0,03	0,04	0,01	0,06
Benzaldeído	0,93	0,66	0,14	0,73	0,5	0,55	0,69	<LD	0,35	0,17	0,4	0,84	0,47	0,29	<LD	0,91	0,36	0,77	0,92	1,33	0,84	1,64	0,42	0,8	0,15	<LD	0,48	0,78	0,21	<LD
Isovaleraldeído	0,02	0,03	0,02	0,03	0,04	<LD	0,04	0,01	0,04	0,02	0,04	0,08	0,03	0,04	<LD	0,02	0,03	0,05	<LD	0,04	0,02	0,05	0,08	0,02	<LD	0,04	0,07	0,03	0,02	0,19
Valeraldeído	<LD	<LD	0,01	<LD	<LD	<LD	0,01	<LD	0,01	0,03	0,01	0,03	0,02	0,03	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	0,01	0,01
Acetofenona	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ciclopentanona	<LD	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	0,12	<LD	<LD	<LD	0,06	<LD	<LD	0,12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-Butanodiona	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD	0,16	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,11	0,04	<LD	0,03	0,15	<LD	<LD	0,05	<LD	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD
Acetilacetona	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Tabela 7 - Continuação

Compostos Químicos	Amostras Fermentadas com Fermento “Industrial”																													
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19	A20	A21	A22	A23	A24	A25	A26	A27	A28	A29	A30
Mn	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Al	<LD	<LD	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,04	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03	0,04	0,07	0,01
Na	0,05	0,05	0,23	0,22	0,21	0,18	0,18	0,19	0,18	0,18	0,17	0,16	0,14	0,17	0,2	0,12	0,15	0,16	0,16	0,16	0,11	0,17	0,1	0,2	0,14	0,13	0,09	0,12	0,11	0,16
Ca	0,05	0,03	0,15	0,12	0,15	0,08	0,1	0,11	0,05	0,07	0,15	0,09	0,13	0,13	0,1	0,06	0,06	0,12	0,17	0,15	0,14	0,16	0,13	0,14	1,63	0,05	0,12	0,17	0,26	0,14
Mg	0,05	0,05	0,05	0,04	0,05	0,03	0,03	0,04	0,03	0,04	0,05	0,02	0,04	0,04	0,06	0,03	0,04	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,05	0,1	0,03	0,07	0,09	0,13	0,04
Cu	0,55	0,21	0,37	0,62	0,2	0,37	0,79	0,35	0,39	0,26	0,2	0,27	0,35	0,14	0,54	0,38	0,2	0,32	0,03	0,68	0,02	0,03	0,06	0,08	1,26	0,12	0,4	1,03	0,41	<LD
Sr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fe	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	<LD	0,01	<LD	0,01	0,01	<LD	0,01	<LD	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02	<LD	0,01	0,03	0,01	<LD
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
K	0,02	0,03	0,11	0,02	0,03	0,02	0,01	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,06	0,03	0,02	0,07	0,02	0,06	0,04	0,04	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03	0,07	0,04	0,01
Álcool Isoamílico	251	207	198	178	130	131	201	70	157	216	350	303	163	204	311	111	127	229	158	153	287	243	232	162	84	331	3,0	154	210	462
Metanol	23,7	20,2	28,1	47,5	15,8	5,6	21,1	22,3	38,8	21,4	17,6	27,1	30,2	19,8	29	30,1	29	14,8	25,8	44,1	27,8	30,3	46,1	22	25,1	26,4	41,4	51	25,7	22,9
2-Butil álcool	<LD	2,9	2,3	<LD	<LD	5,7	63,4	15,7	<LD	9,6	<LD	<LD	0,6	<LD	<LD	23,8	19,3	<LD	1,4	65,5	0,7	12,8	61,3	<LD	<LD	<LD	2,2	71,6	<LD	<LD
Propanol	59,2	52,2	86	123,5	29,4	60,5	28,3	19	76,2	22,8	234	30,7	61,9	68,3	53,3	115	100	32	46,5	198	88,3	88,6	134	73,3	27,2	40,3	110	386	72,1	52,5
Isobutil álcool	54	51	49	53	28	36	41	26	117	29	32	53	45	77	154	89	53	46	68	42	89	91	169	45	34	104	1,0	87	102	197
Butil álcool	0,46	1,07	1,41	1,27	0,54	0,96	1,55	0,41	1,05	0,9	0,48	0,48	1,28	<LD	0,6	2,73	1,09	0,46	0,64	0,98	1,0	0,42	0,36	0,79	0,52	<LD	0,53	1,72	0,52	0,37
Graduação Alcoólica	41,4	41,3	49,8	45,2	49,4	49,3	59,7	49,3	49,1	47	52,1	49,5	54,9	74,3	45,8	48,7	48,1	54,6	51,4	50,1	54,4	65,4	50	48,6	50,9	54,4	42,4	49,5	53,7	53,6
Dimetilsufeto	0,07	2,93	0,17	7,23	2,46	0,01	<LD	1,26	0,2	0,78	0,49	0,06	0,56	1,35	3,68	3,49	0,96	0,06	0,35	0,58	0,33	0,38	0,06	0,02	1,09	2,93	0,08	0,06	0,05	1,53
Carbamato de Etila	0,29	0,05	0,13	0,04	0,05	0,09	0,37	0,02	0,04	0,1	0,16	0,05	0,19	0,1	0,02	0,05	0,07	0,03	0,01	0,02	0,05	0,02	0,06	0,05	0,01	<LD	0,01	0,1	0,24	0,05
Acido Acético	12	12,6	<LD	19,7	9,85	16,5	<LD	30,1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	13,7	22,7	<LD	3,68	27,7	<LD	<LD	6,2	13,1	252	<LD	461	127	<LD	<LD

Tabela 7 - Continuação

Compostos Químicos	Amostras Fermentadas com Fermento “Natural”													
	A31	A32	A33	A34	A35	A36	A37	A38	A39	A40	A41	A42	A43	A44
Acetato de Etila	70,3	54,3	56,7	17,9	40,6	2,4	65	433	115	102	41,4	70,6	16,3	56,2
Butanoato de Etila	<LD	<LD	0,49	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,07	0,13	<LD	<LD	<LD
Hexanoato de Etila	<LD	<LD	0,26	<LD	<LD	<LD	<LD	0,04	0,08	<LD	0,1	<LD	0,03	0,07
Lactato de Etila	70,4	111	41	22	12,5	20,8	166	36	7,8	21,3	34,8	96	3,65	1,54
Octanoato de Etila	0,16	0,05	0,91	0,08	<LD	0,11	<LD	0,29	0,42	0,07	0,3	0,21	0,47	0,38
Nanoato de Etila	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,05	<LD
Decanoate de Etila	0,8	0,55	1,51	0,76	0,17	0,55	<LD	0,77	0,8	0,13	0,44	0,99	1,77	0,74
Octanoato de Isoamila	0,02	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02	<LD
Dodecanoate de Etila	0,59	0,34	0,51	0,43	0,07	0,27	<LD	0,24	0,29	0,11	0,18	0,26	0,68	0,19
Formaldeído	0,01	<LD	0,02	<LD	0,01	0,01	0,01	<LD	<LD	0,01	0,01	0,01	<LD	<LD
5-HMF	<LD	0,43	0,38	0,13	0,12	0,46	0,09	0,25	0,1	0,1	<LD	<LD	0,11	0,05
Acetaldeído	0,91	2,06	7,15	1,47	0,39	1,96	0,44	4,0	11,9	0,75	1,9	2,71	2,37	0,39
Propionaldeído	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Furfuraldeído	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,07	<LD	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	0,02
Crotonaldeído	0,04	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Isobuti/Butiraldeído	0,06	0,01	0,06	0,02	0,04	0,01	0,03	0,04	0,01	0,05	0,01	0,07	0,06	0,09
Benzaldeído	0,39	0,02	0,1	<LD	<LD	<LD	0,29	<LD	<LD	<LD	<LD	0,26	0,04	<LD
Isovaleraldeído	<LD	0,01	0,08	0,04	0,02	0,03	0,04	0,04	0,01	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02
Valeraldeído	0,05	<LD	0,05	<LD	<LD	0,01	<LD	0,03	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01
Acetofenona	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ciclopentanona	<LD	0,05	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3-Butanodiona	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,11	<LD	<LD	<LD	0,04	<LD	<LD	<LD	0,04
Acetilacetona	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01	<LD

Tabela 7 - Continuação

Compostos Químicos	Amostras Fermentadas com Fermento “Natural”													
	A31	A32	A33	A34	A35	A36	A37	A38	A39	A40	A41	A42	A43	A44
Mn	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Al	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	<LD	0,01	0,01	0,02	0,02
Na	0,15	0,16	0,14	0,23	0,18	0,14	0,16	0,11	0,16	0,1	0,05	0,15	0,14	0,14
Ca	0,05	0,12	0,12	0,21	0,17	0,14	0,11	0,24	0,18	0,09	0,11	0,14	0,09	0,05
Mg	0,03	0,03	0,04	0,07	0,04	0,05	0,04	0,09	0,05	0,02	0,03	0,04	0,03	0,04
Cu	0,2	0,38	0,87	0,32	0,46	0,2	1,06	0,58	<LD	0,84	0,69	0,4	0,18	0,1
Sr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fe	<LD	0,01	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	<LD	0,02	0,02	0,01	<LD	<LD
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
K	0,01	0,02	0,02	0,1	0,03	0,07	0,05	0,01	0,02	0,01	0,04	0,02	0,03	0,03
Álcool Isoamílico	323	97	281	144	40	145	31	279	234	75	252	282	227	156
Metanol	22,3	30,8	27,4	27,2	33,1	31,9	32,6	21,2	21,1	27,8	34	28	25	23
2-Butil álcool	<LD	46,2	<LD	12,5	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	92,7	<LD	<LD	<LD	25,4
Propanol	20,4	48	104	28,3	9,4	58,8	15,5	25,4	39	363	32,5	79	45,3	211
Isobutil álcool	71	3,6	39	28	14	38	8,5	73	46	27	50	96	68	69
Butil álcool	1,58	0,81	2,43	1,84	<LD	0,45	<LD	0,6	2,36	1,1	<LD	0,97	1,28	0,5
Graduação Alcoólica	45,4	55,2	58,6	50	33	38,6	40,5	55,2	53,7	44	42,8	48,7	50,7	54,1
Dimetilsufeto	3,98	8,96	10,67	5,34	5,77	3,48	4,9	2,92	0,44	14,26	2,48	9,23	8,65	2,44
Carbamato de Etila	0,05	0,05	0,02	0,01	0,01	<LD	0,02	0,05	0,01	0,01	0,01	0,04	0,03	0,1
Acido Acético	73,5	56,1	13,2	27,8	117	23,6	230	33,9	21	259	15,8	27,1	<LD	96,4

LD = Limite de Detecção

As Figuras 16-19 apresentam a comparação dos perfis quantitativos médios dos compostos químicos analisados nas amostras de aguardentes, cuja fermentação foi realizada com leveduras “industriais”, “naturais” e com a mistura de ambas, sendo posteriormente destiladas em alambiques de cobre.

Novamente, as amostras fermentadas com fermento “natural” apresentaram maiores concentrações de lactato de etila, de butanoato de etila, de dimetilsulfeto e de ácido acético quando comparadas com as amostras produzidas com fermento “industrial”. Estas últimas, por sua vez, apresentaram maiores concentrações de hexanoato de etila, octanoato de etila e decanoato de etila, crotonaldeído e álcool isoamílico. Já as amostras de aguardentes que utilizaram a mistura do fermento “industrial” (*fleischmann*) e do fermento “natural” apresentaram concentrações inferiores de acetato de etila, lactato de etila, aldeídos e cetonas, carbamato de etila, dimetilsulfeto (DMS) e ácido acético quando comparadas com as amostras dos fermentos “naturais” e “industriais”.

Existem controvérsias acerca da eficiência do processo fermentativo, no que diz respeito ao uso da mistura do fermento “industrial” com o fermento “natural”. Alguns autores dizem que a inoculação de leveduras “selecionadas” no mosto pode competir pelo substrato com o fermento levedura natural, diminuindo a formação de compostos secundários durante o processo fermentativo.⁷⁵⁻⁷⁹ Por outro lado, outros autores afirmam que o uso de fermentos industriais favorece o desenvolvimento das leveduras naturais, uma vez que elas impedem a proliferação de leveduras não pertencentes ao gênero *Saccharomyces*.⁷⁶⁻⁸⁰

Os resultados aqui observados evidenciam que a utilização de misturas de leveduras durante o processo fermentativo compromete a formação dos compostos secundários nos destilados afetando, portanto, a qualidade dos mesmos.

Figura 16 - Comparação entre o perfil químico dos ésteres nas aguardentes fermentadas com fermento natural (■), industrial (■) e a mistura deles (■) em amostras destiladas em alambiques de cobre.

Figura 17 - Comparação entre o perfil químico dos aldeídos nas aguardentes fermentadas com fermento natural (■), industrial (■) e a mistura deles (■) em amostras destiladas em alambiques de cobre.

Figura 18 - Comparação entre o perfil químico dos íons metálicos nas aguardentes fermentadas com fermento natural (■), industrial (■) e a mistura deles (■) em amostras destiladas em alambiques de cobre.

Figura 19. Comparação entre o perfil químico das aguardentes fermentadas com fermento natural (■), industrial (■) e a mistura deles (■) em amostras destiladas em alambiques de cobre.

Análise de Componentes Principais novamente foi aplicada ao conjunto de dados da Tabela 8, referente às amostras de aguardentes destiladas em alambiques de cobre, utilizando as mesmas variáveis da Figura 14. De forma similar ao que foi observado para as amostras destiladas em colunas de aço inox, o que se pode ver na Figura 20 é uma tendência de agrupamento das amostras, com relação ao tipo de fermento utilizado no processo fermentativo. Entretanto, observa-se uma dificuldade de se estabelecer um limite bem definido entre os grupos das amostras. Tal fato pode ser devido a influência do processo de destilação utilizado, uma vez que, no caso da destilação em alambiques, o processo de “cortes” separa o destilado em três frações: a fração de “cabeça”, a fração “coração” e a fração “cauda”. Assim, o agrupamento das amostras de aguardentes fermentadas como fermento “natural” pode ter sido comprometido pela remoção das frações do destilado, uma vez que a fração “cauda” possui maiores concentrações de ácido acético e lactato de etila e a fração “cabeça” possui a maior concentração de dimetilsulfeto, devido ao seu baixo ponto de ebulição. O mesmo pode ser atribuído ao agrupamento formado pelas outras amostras.

Tabela 8 - Perfil quantitativo (mg/L) das amostras de cachaças destiladas em alambiques de cobre, fermentadas com fermento “ industrial”, “natural” e “misturado”.

Compostos Químicos	Amostras Fermentadas com Fermento “Industrial”																		
	AI1	AI2	AI3	AI4	AI5	AI6	AI7	AI8	AI9	AI10	AI11	AI12	AI13	AI14	AI15	AI16	AI17	AI18	AI19
Acetato de Etila	385	18,5	74,5	13,6	2,55	2,34	14,7	4,16	3,66	69	59,6	36	35,4	7,65	11,3	57,3	108	55,1	141
Butanoato de Etila	<LD	<LD	0,22	0,13	<LD	0,09	<LD	<LD	<LD	<LD	0,08	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,42	0,18	0,14
Hexanoato de Etila	<LD	<LD	0,18	<LD	0,05	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,1	<LD	0,12	<LD	<LD	0,1	0,77	0,05	0,12
Lactato de Etila	31,1	11,4	2,81	8,06	0,29	1,86	6,25	4,9	13,5	111	12,3	226	4,15	1,04	6,88	82,6	4,89	12,8	6,47
Octanoato de Etila	0,09	0,22	0,92	<LD	0,91	0,31	0,26	0,2	0,05	0,06	0,45	<LD	1,43	0,11	0,25	0,81	3,6	0,24	0,45
Nanoato de Etila	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,06	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Decanoato de Etila	0,24	0,55	1,53	<LD	3,82	2,41	0,8	1,34	0,29	0,05	0,61	0,43	2,11	0,78	2,14	1,20	5,96	0,65	0,49
Octanoato de Isoamila	<LD	<LD	<LD	<LD	0,10	0,03	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD	<LD	0,04	0,04	<LD	<LD	0,05	<LD	<LD
Dodecanoato de Etila	<LD	0,13	0,81	<LD	1,98	1,17	0,24	0,4	0,06	<LD	<LD	0,36	0,39	0,42	1,60	0,30	1,54	0,29	0,1
Formaldeído	<LD	<LD	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	<LD	0,01	<LD	0,01	<LD	<LD	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
5-HMF	0,33	0,16	0,07	0,62	0,32	0,08	0,09	0,09	0,14	1,06	0,06	1,23	0	0,34	0,14	<LD	0,66	0,18	0,17
Acetaldeído	1,05	1,79	4,23	0,34	3,69	1,77	4,04	0,65	0,69	0,59	2,86	0,85	3,37	0,46	0,73	1,29	11,7	1,9	1,46
Propionaldeído	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,05	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD
Furfuraldeído	<LD	<LD	0,13	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02
Crotonaldehyde	<LD	<LD	5,65	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,04
Isob/Butiral	0,03	0,01	0,08	0,06	0,09	0,04	0,02	0,09	0,07	0,09	0,05	0,04	0,01	0,02	<LD	0,07	0,03	0,03	0,03
Benzaldeído	<LD	<LD	0,06	<LD	<LD	<LD	<LD	0,09	<LD	<LD	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Isovaleraldeído	0,02	0,04	0,26	0,05	0,03	0,04	0,06	0,06	0,03	0,09	0,06	0,04	0,03	0,01	0,03	0,01	0,08	0,04	0,04
Valeraldeído	<LD	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	0,07	<LD	<LD
Diacetyl	<LD	<LD	0,91	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,04
Ciclopentanona	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02	0,05	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Acetofenona	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Acetilacetona	<LD	<LD	0,11	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,04	<LD	<LD	<LD	<LD

Tabela 8 - Continuação

Compostos Químicos	Amostras Fermentadas com Fermento “Industrial”																			
	AI1	AI2	AI3	AI4	AI5	AI6	AI7	AI8	AI9	AI10	AI11	AI12	AI13	AI14	AI15	AI16	AI17	AI18	AI19	
Mn	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
Al	0,02	0,03	0,02	0,02	<LD	<LD	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	
Na	0,16	0,19	0,16	0,2	0,05	0,05	0,15	0,14	0,19	0,17	0,18	0,09	0,18	0,16	0,14	0,17	0,13	0,11	0,11	
Ca	0,11	0,2	0,09	0,06	0,05	0,04	0,2	0,16	0,15	0,11	0,19	0,08	0,16	0,18	0,12	0,21	0,15	0,14	0,23	
Mg	0,04	0,05	0,04	0,03	0,05	0,05	0,06	0,04	0,05	0,03	0,05	0,03	0,05	0,05	0,04	0,05	0,04	0,04	0,07	
Cu	0,71	0,9	0,42	0,33	0,03	0,44	0,53	1,14	0,2	0,4	0,16	0,43	0,65	0,31	1,84	1,4	0,64	0,64	0,39	
Sr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
Fe	0,01	0,02	0,01	0,01	<LD	0,01	0,02	0,02	<LD	0,01	<LD	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03	0,01	0,01	0,06	
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
K	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,06	0,04	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,04	0,05	0,04	0,02	0,02	0,06	
Álcool Isoamílico	46,2	118	148	544	236	124	235	147	180	31,7	429	44,4	225	160	110	142	201	132	60,7	
Metanol	21,3	26,4	22,6	88,7	16	13,9	32,9	21,3	33,1	40,9	23,7	15,2	20,5	19,8	22,8	28,3	22,6	34,3	27,6	
2-Butanol	<LD	<LD	4,17	<LD	<LD	<LD	6,83	1,34	<LD	32,52	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	33,2	
Propanol	10,0	52,1	203	48,6	22,3	13,3	20,6	39,6	39,1	42,9	27,3	25,8	56	13,5	78,6	44,4	92,3	36,3	72,2	
Isobutanol	20,5	30,4	34,3	8,55	26,2	38,7	61,4	28,4	42,1	6,39	128	16,1	49,2	101	38,6	61,2	52,7	36,9	29,4	
1-Butanol	0,44	1,84	1,75	<LD	<LD	1,75	0,48	0,71	0,5	1,19	0,57	0,85	1,24	0,20	0,75	0,56	3,71	0,88	0,62	
Graduação Alcoólica	40,8	41,1	56,5	25,1	40,1	46,1	40,5	52,2	38,2	32,2	51,2	46,4	52,6	44,5	54,6	46,3	62,2	46,6	39,9	
Carbamato de Etila	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,32	0,05	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	<LD	0,01	0,01	
Acido Acético	345	46,4	63,5	57,3	<LD	67,0	<LD	<LD	<LD	139	6,8	40,7	5,5	15,2	17,9	220	<LD	56,7	75,4	
Dimetilsulfeto	10,9	5,59	4,94	4,41	2,21	0,04	1,72	6,09	3,08	37,3	1,42	2,74	1,60	0,27	8,04	4,30	11,9	2,20	0,92	

Tabela 8 - Continuação

Compostos Químicos	Amostras Fermentadas com Fermento “Natural”																													
	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	N9	N10	N11	N12	N13	N14	N15	N16	N17	N18	N19	N20	N21	N22	N23	N24	N25	N26	N27	N28	N29	N30
Acetato de Etila	3,85	11,6	32,7	10,4	226	12	267	94,5	31,1	46	93,7	30,7	17,2	5,53	81,9	30	102	114	49,5	14,8	87	18,2	40,4	48,5	51,7	29,2	36,7	23,6	26,2	71,6
Butanoato de Etila	0,09	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,14	0,28	<LD	0,79	<LD	2,3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,15	<LD	<LD	<LD	<LD	0,07	<LD	<LD	<LD	<LD
Hexanoato de Etila	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,14	0,24	<LD	<LD	<LD	0,57	<LD	<LD	0,06	<LD	<LD	<LD	<LD	0,09	<LD	<LD	0,1	0,08	<LD	<LD	0,07
Lactato de Etila	0,48	3,94	5,15	8,59	28,5	45,3	106	244	169	20,7	35,5	20,8	174	6,09	28,6	23,9	10,4	21	24,1	10,2	54,3	17,7	18,1	86,1	35,2	18,1	11,5	72,5	23,9	4,72
Octanoato de Etila	0,18	<LD	<LD	0,43	0,07	0,2	0,68	0,05	<LD	1,27	1,11	0,07	<LD	0,06	0,27	<LD	<LD	0,15	0,09	0,53	<LD	<LD	0,22	0,28	<LD	0,45	0,27	0,13	<LD	0,39
Nanoato de Etila	<LD	<LD	<LD	0,05	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,12	0,14	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Decanoato de Etila	1,42	<LD	<LD	1,37	0,21	0,82	0,19	0,22	0,31	2,32	1,86	0,22	<LD	0,57	1,07	0,16	<LD	0,15	0,47	1,48	<LD	0,31	0,28	0,78	0,05	0,52	0,43	0,68	0,41	0,94
Octanoato de Isoamila	0,03	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Dodecanoato de Etila	1,53	<LD	<LD	0,29	0,05	0,2	0,04	0,13	0,15	0,33	0,6	0,13	<LD	0,26	0,35	0,32	<LD	<LD	0,08	0,75	0,09	0,09	<LD	0,19	<LD	0,07	<LD	0,31	0,36	0,25
Formaldeído	<LD	0,02	0,01	<LD	0,01	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	0,01	0,02	0,02	<LD	0,01	<LD	<LD	0,02	0,01	<LD	<LD	0,01	0,03	0,01	0,02	<LD	0,01	<LD	0,02	0,01
5-HMF	<LD	0,76	0,19	0,1	0,1	0,13	0,81	0,51	0,1	0,12	0,85	1,74	0,87	0,23	0,16	0,08	<LD	1,36	1,47	<LD	0,32	0,1	0,33	0,15	0,08	<LD	0,21	0,15	0,08	<LD
Acetaldeído	0,95	0,61	1,62	1,95	0,62	0,97	1,65	0,6	0,54	4,33	8,96	3,84	0,68	1,04	8,47	0,77	0,31	3,24	5,32	7,91	0,23	1,68	1,58	1,24	1,07	0,48	2,36	0,84	1,14	7,13
Propionaldeído	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,07	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,04	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Furfuraldeído	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,07	0,08	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Crotonaldehyde	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,85	4,94	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,09	0,23	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,04	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Isob/Butiral	0,02	0,25	0,1	0,03	0,01	0,04	0,07	0,04	0,03	0,01	0,02	<LD	0,09	0,02	0,03	<LD	0,02	0,18	0,55	0,09	0,04	0,05	0,01	0,11	0,09	0,04	<LD	0,03	0,02	0,03
Benzaldeído	<LD	<LD	0,19	0,05	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,15	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Isovaleraldeído	0,01	0,08	0,03	0,03	0,06	0,04	0,07	0,11	0,02	0,02	0,03	<LD	0,07	0,04	0,04	0,02	0,03	0,07	0,02	0,05	0,05	0,07	0,06	0,02	0,03	0,01	0,03	0,05	0,05	0,04
Valeraldeído	<LD	<LD	<LD	0,04	<LD	<LD	<LD	0,02	<LD	0,03	0,02	<LD	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Diacetyl	0,09	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,12	0,74	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,04	0,03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ciclopentanona	<LD	0,12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,12
Acetofenona	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,14	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Acetilacetona	<LD	0,09	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,09	0,03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,05	<LD	<LD	0,03	<LD	0,03	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Tabela 8 - Continuação

Compostos Químicos	Amostras Fermentadas com Fermento “Natural”																													
	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	N9	N10	N11	N12	N13	N14	N15	N16	N17	N18	N19	N20	N21	N22	N23	N24	N25	N26	N27	N28	N29	N30
Mn	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Al	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02	0,01	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,05	0,04	0,06	<LD	0,02
Na	0,18	0,21	0,2	0,14	0,13	0,17	0,14	0,13	0,11	0,15	0,13	0,02	0,19	0,17	0,18	0,18	0,16	0,14	0,19	0,15	0,15	0,15	<LD	0,15	0,1	0,14	0,32	0,12	0,21	0,22
Ca	0,10	0,08	0,08	0,14	0,17	0,16	0,16	0,07	0,09	0,1	0,11	0,08	0,07	0,06	0,08	0,14	0,14	0,18	0,15	0,07	0,09	0,09	0,37	0,11	0,17	0,12	0,34	0,13	0,07	0,21
Mg	0,04	0,03	0,03	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04	0,03	0,04	0,04	0,1	0,05	0,02	0,06	0,11	0,12	0,01	0,06
Cu	0,7	0,74	0,55	0,17	0,94	0,22	1,11	0,25	0,2	0,46	0,32	0,73	0,9	0,38	1,17	0,94	0,65	1,35	0,82	<LD	0,01	1,0	0,53	1,05	2,98	0,03	0,45	0,31	1,74	1,18
Sr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fe	0,02	0,02	0,01	<LD	0,02	<LD	0,02	<LD	<LD	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	<LD	<LD	0,02	0,02	0,02	0,07	<LD	0,01	0,01	<LD	0,02
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
K	0,02	0,02	0,03	0,06	0,03	0,06	0,03	0,03	0,03	0,01	0,03	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,09	0,03	0,02	0,03	0,04	1,29	0,18	0,03	0,06	0,32	0,02	0,22	0,02
Álcool Isoamílico	205	258	184	153	31,2	150	82,7	87,4	136	197	196	103	19,6	58,7	339	61,9	44,6	98,5	106	138	9,4	92,9	221	73,7	154	128	130	103	85,5	122
Metanol	34,7	46,6	39,6	25,5	17,4	18,7	33,6	29,3	19,3	19,1	22,7	19,6	35,2	23,8	25,9	21,5	21,9	39,7	42,7	22,1	28,1	19,4	35,2	28	24,9	31,6	32,6	24	24,6	23,4
2-Butanol	<LD	<LD	<LD	2,69	27,3	<LD	17,9	2,98	5,73	<LD	<LD	<LD	3,38	<LD	7,06	<LD	6,35	92,2	45,5	16,3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Propanol	63,5	17,2	109	9,26	0	45,5	306	99,2	17,5	26,1	72,2	50,2	9,88	41,2	85,5	25,1	16,9	87,9	45,5	32,4	19,1	46,8	33,5	74,1	25,9	37,9	45,4	15,2	25,7	50,7
Isobutanol	68,5	3,4	52,8	53,6	12,9	33,2	22,4	24,2	20,4	63,7	34,6	32,8	3,90	23,0	69,0	13,4	14,5	16,9	39,6	45	2,04	28,1	49,2	26,6	43,1	38,5	35,9	38,7	31,8	53,7
1-Butanol	1,73	<LD	1,27	0,48	0,42	1,63	0,71	1,23	0,69	0,60	2,76	1,34	1,53	1,31	16,4	1,47	0,80	0,98	1,2	1,19	1,25	1,45	1,22	0,77	<LD	0,73	2,14	<LD	1,04	0,83
Graduação Alcoólica	53	21,1	26,0	45,4	40,3	52,7	39,2	45,5	46,8	68,5	55,4	48,3	25,0	49,9	56,6	49,4	45,7	38,5	47,3	52,3	40,0	51,4	38,1	40,4	36,4	38,0	41,4	49,2	44,1	56,6
Carbamato de Etila	0,04	0,04	0,04	0,01	0,03	0,02	0,03	<LD	<LD	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	<LD	0,01	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	0,03	0,03	0,01	0,01	0,07	0,01	0,02	0,03
Acido Acético	5,2	104	59,9	7,18	220	<LD	341	168	29,6	<LD	20,3	39,1	23,9	<LD	23,7	31,9	152	89,1	23,7	<LD	129	25,7	44,8	278	220	117	25,5	38,3	200	14,9
DMS	1,97	2,05	1,49	8,20	23,2	37,8	15,2	17,9	3,32	3,87	4,43	0,51	5,13	3,83	1,68	8,72	4,02	25,4	52,1	7,23	3,63	8,55	<LD	12,5	1,33	0,11	2,46	0,58	0,30	1,15

Tabela 8 - Continuação

Compostos Químicos	Amostras Fermentadas com Fermento “Misturado”											
	AM1	AM2	AM3	AM4	AM5	AM6	AM7	AM8	AM9	AM10	AM11	AM12
Acetato de Etila	10,4	23,9	30,1	14,6	<LD	5,47	19,1	11,8	3,69	1,56	106	26,9
Butanoato de Etila	0,10	<LD	<LD	0,89	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Hexanoato de Etila	0,14	<LD	<LD	<LD	<LD	0,08	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,05
Lactato de Etila	<LD	13,4	39,4	53,5	1,41	2,32	3,18	26,3	5,32	4,84	3,68	1,4
Octanoato de Etila	0,92	0,08	0,46	0,1	<LD	0,33	<LD	<LD	<LD	<LD	0,2	0,13
Nanoato de Etila	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,05
Decanoato de Etila	2,64	0,37	1,58	<LD	<LD	0,77	0,70	0,42	0,09	1,10	0,35	1,54
Octanoato de Isoamila	0,05	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,05	<LD	0,01
Dodecanoato de Etila	0,66	0,21	0,62	<LD	<LD	0,34	0,50	0,24	0,18	0,72	<LD	0,34
Formaldeído	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01
5-HMF	<LD	0,2	0,08	0,36	<LD	0,05	0,08	0,15	0,06	<LD	0,09	0,15
Acetaldeído	1,37	2,74	1,85	0,2	0,94	4,59	1,78	0,79	0,29	0,22	1,15	7,69
Propionaldeído	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02
Furfuraldeído	<LD	<LD	<LD	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Crotonaldehyde	0,57	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD
Isob/Butiral	0,67	0,02	0,03	0,02	0,04	0,02	0,06	0,04	0,01	0,07	0,02	0,02
Benzaldeído	<LD	0,10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD
Isovaleraldeído	<LD	0,05	0,06	0,01	0,03	0,02	0,04	0,05	0,02	0,02	0,03	0,05
Valeraldeído	<LD	<LD	<LD	0,01	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01
Diacetyl	<LD	<LD	<LD	<LD	0,05	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ciclopentanona	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Acetofenona	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Acetilacetona	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02	0,04	0,02	<LD	<LD	0,02

Tabela 8 - Continuação

Compostos Químicos	Amostras Fermentadas com Fermento “Misturado”											
	AM1	AM2	AM3	AM4	AM5	AM6	AM7	AM8	AM9	AM10	AM11	AM12
Mn	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Al	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,05	0,05	0,02	0,03	0,02	0,01
Na	0,24	0,13	0,06	0,13	0,12	0,16	0,13	0,17	0,07	0,13	0,17	0,16
Ca	0,06	0,16	0,09	0,12	0,09	0,16	0,17	0,45	0,14	0,11	0,11	0,07
Mg	0,03	0,04	0,04	0,06	0,03	0,05	0,12	0,12	0,04	0,03	0,04	0,03
Cu	0,03	0,87	0,27	0,08	0,1	0,52	0,14	0,1	0,01	0,01	0,71	1,1
Sr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fe	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02	0,02
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
K	0,03	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,03	0,05	0,02	0,02	0,04
Álcool Isoamílico	113	156	188	37,3	57,1	184	193	230	142	239	135	135
Metanol	47,9	24,9	22,4	29,4	18,2	20,9	16,2	18,6	22,8	21,7	20,1	14,7
2-Butanol	97,2	<LD	<LD	1,35	4,18	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4,66	<LD
Propanol	95,2	29,9	22,4	37	111	58,9	42,4	16,8	18,4	32,7	13,6	27,1
Isobutanol	76,4	33,5	50,6	12,1	15,4	74,3	52,8	74,6	56,08	27,4	49,2	34,9
1-Butanol	0,74	1,07	0,56	0,58	0,74	1,29	1,03	0,43	0,48	0,48	0,46	0,61
Graduação Alcoólica	79,6	54,9	51,8	42,3	72,5	63,0	56,7	48,7	53,4	65,3	44,6	53
Carbamato de Etila	0,01	<LD	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	<LD	<LD	0,01	0,02
Acido Acético	<LD	29,6	40,8	24,4	<LD	6,7	30,9	9,20	13,0	<LD	77,2	30,3
Dimetilsulfeto	<LD	3,64	3,74	0,3	<LD	3,51	1,96	2,36	1,06	2,99	6,55	1,48

LD = Limite de Detecção

Figura 20 - Análise de Componentes Principais das amostras de aguardentes fermentados com fermento natural (●), industrial (■) e a mistura deles (◆) em amostras destiladas em alambiques de cobre.

Figura 20a - Gráfico de *Scores* (2D)

Figura 20b - Gráfico de *Loading*

Figura 20c - Gráfico de *Scores* (3D)

Na busca da possibilidade de se diferenciar as aguardentes destiladas em colunas de aço inox de acordo com o tipo de fermentação utilizado, foi aplicado aos dados analíticos Análise Discriminante Linear (LDA), objetivando construir um modelo químico de classificação capaz de identificá-las. Para tanto, utilizou-se o hexanoato de etila, lactato de etila, octanoato de etila, decanoato de etila, octanoato de isoamila, graduação alcoólica, DMS, isobutanol, dodecanoato de etila, e o álcool isoamílico como descritores químicos, pois estes apresentaram maiores pesos na Análise de Componentes Principais (Gráfico de *Loading*, Figura 20b), além de não colinearidade na análise de LDA. Um modelo foi então elaborado utilizando 45 amostras, sendo 31 fermentadas com fermento *fleishmann* e 14 com fermento natural. Na etapa de calibração do modelo foram utilizados 80% das amostras e os 20% restantes, na validação do mesmo, utilizando-se a ferramenta leave-one-out a fim de garantir a robustez do modelo, que apresentou uma habilidade preditiva em termos de capacidades de calibração e de validação de 82,2% e 91,7%, respectivamente (Tabela 6). A capacidade

preditiva de modelos criados para o caso das amostras destiladas em alambiques de cobre não ultrapassaram os 42%, sendo, portanto, considerados insatisfatórios.

Tabela 9 - Modelo de Classificação das Cachaças, de acordo com o tipo de fermento utilizado no processo de fermentação, utilizando Análise Discriminante Linear (ADL)

Construção do Modelo		
	Classificação do Modelo	
	Fermento Natural	Fermento Industrial
Número total de amostras	11	25
Amostras com classificação correta	8	23
Porcentagem individual correta	72,7%	88,0%
Número de amostras = 36		
Número de amostras corretas = 31		
Proporção Correta = 86,1%		
	Validação do Modelo	
	Fermento Natural	Fermento Industrial
Número total de amostras	3	6
Amostras com classificação correta	3	4
Porcentagem individual correta	100%	67%
Número de amostras = 9		
Número de amostras corretas = 7		
Proporção Correta = 77,7 %		

Os resultados mostram que o uso dos dados analíticos e o seu tratamento com ferramentas quimiométricas permitem — com um nível de certeza considerável (82%) — a identificação do tipo do processo utilizado durante a etapa fermentativa, para os destilados de colunas, oferecendo ao consumidor uma garantia da procedência do produto a ser consumido.

6 COMPARAÇÃO DO PERFIL QUÍMICO ENTRE AS FRAÇÕES DE CABEÇA CORAÇÃO E CAUDA, OBTIDAS DURANTE A DESTILAÇÃO EM ALAMBIQUES

6.1 Introdução

É conhecido que o processo de cortes de diferentes bebidas alcoólicas, realizado durante a destilação em alambiques, pode influenciar a composição química e, conseqüentemente, afetar a qualidade do produto final. Entretanto, poucos são os exemplos encontrados na literatura para o caso da aguardente de cana de açúcar.^{50, 81-86}

A avaliação quantitativa das frações do destilado de cana não tem recebido a atenção merecida em comparação com o que é descrito por outras bebidas destiladas. Cardeal et al. [87] monitoraram o processo de destilação em alambique comparando os perfis cromatográficos de cada fração, sem a utilização de ferramentas quimiométricas. Alcarde et al. [88] avaliaram os componentes secundários da cachaça, durante o processo de dupla destilação em uma coluna de retificação. Scanavini et. al. [89] apresentaram a aplicação de um modelo de destilação diferencial para a simulação da produção de cachaça em alambique.

Este estudo tem como objetivo melhor conhecer o perfil químico quantitativo das frações de "cauda", "coração" e cabeça", produzidos durante processo de destilação em alambiques e, assim, eventualmente inferir como o procedimento de cortes exerce influência na qualidade da cachaça.

6.2 Resultados e discussão

A Tabela 10 abaixo apresenta os valores de concentração mediana e os pontos de ebulição dos 39 compostos orgânicos analisados. Optou-se por expressar os valores de concentração em mg/L, pois a utilização de mg/100 mL de álcool anidro pode causar

interpretações errôneas devido a variação do teor alcoólico entre as frações de cabeça, coração e cauda, em função do processo de cortes.

Na Figura 21, encontram-se os valores de concentração mediana e, conseqüentemente, a distribuição das diferentes classes de compostos orgânicos (ésteres, aldeídos, alcoóis, ácidos e carbamato de etila, além da concentração alcoólica) durante o processo destilação em alambiques.

Figura 21 - Concentração Mediana (mg/L) da composição secundária nas três frações dos destilado obtidas durante a destilação em alambique (carbamato de etila ($\mu\text{g/L}$) teor alcoólico (v/v %)).

De acordo com a Figura 21, a fração “cabeça” apresentou as maiores concentrações de alcoóis totais quando comparadas com as outras frações. Metanol, propanol, isobutanol, 1-butanol e álcool isoamílico estão presentes em maiores concentrações em fração “cabeça”. O álcool isoamílico foi o mais abundante dentre os alcoóis analisados. O acetato de etila e o lactato de etila foram os ésteres mais abundantes encontrados no destilado, conforme o que já fora previsto pela literatura.³⁵ Todos os ésteres, com a exceção do lactato de etila, apresentaram as maiores concentrações na fração “cabeça”.

Tabela 10 - Concentração mediana (mg L⁻¹) dos compostos orgânicos medidos nas frações de cauda, coração e cabeça dos destilados de alambique

Compostos	Ponto de Ebulição (°C) ⁹⁰	Cabeça	Coração	Cauda
Ésteres				
Acetato de Etila	77	454	37,8	27,5
Butanoato de Etila	121	1,00	<LD	<LD
Hexanoato de Etila	168	1,70	<LD	<LD
Lactato de Etila	118	17,2	32,6	34,7
Octanoato de Etila	172	7,87	0,50	<LD
Nonanoato de Etila	186	0,08	<LD	<LD
Decanoato de Etila	200	13,8	1,775	<LD
Octanoato de Isoamila	198	0,08	<LD	<LD
Dodecanoato de Etila	228	2,58	0,77	<LD
Aldeídos				
Acetilacetona	140	<LD	<LD	<LD
Formaldeído	20	0,13	0,04	0,01
5-Hidroximetilfurfural	115 /1 mmHg	0,05	0,13	0,08
Acetaldeído	21	19,3	2,60	0,28
Acroleína	53	0,07	0,02	0,01
Propionaldeído	48	0,13	0,08	0,03
Butiral/Isobutiraldeído	75/ 63	0,31	0,07	0,04
Furfuraldeído	162	0,06	<LD	0,01
Benzaldeído	179	0,33	0,02	0,01
Valeraldeído	103	0,46	<LD	<LD
Diacetil	88	0,02	0,01	0,01
Ácidos Orgânicos				
Ácido Láctico	122/15 mmHg	17,4	41,0	76,8
Ácido Glicólico	112	<LD	0,08	0,04
Ácido Pirúvico	165	<LD	<LD	<LD
Ácido Succínico	235	0,10	0,09	0,11
Ácido Cáprico	269	4,47	0,08	<LD
Ácido Láurico	225	0,87	0,23	0,11
Ácido Mirístico	250	0,50	0,27	0,12
Ácido Palmítico	271	1,87	1,11	0,35
Ácido Citramálico		<LD	<LD	0,10
Ácido Acético	118	66,8	108	96,1
Alcoóis				
Metanol	65	<LD	14,4	16,0
2-Butanol	99,6	<LD	<LD	<LD
Propanol	97	222	185	51,0
Isobutanol	108	415	180	42,0
Butanol	117	6,16	3,02	<LD
Álcool Isoamílico	129	1770	770	117
Carbamato de etila (µg/L)	186	65,0	26,0	24,0
Graduação Alcoólica	-	52,6	42,9	23,0

Os aldeídos também apresentaram as maiores concentrações na fração “cabeça”, com a exceção do 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) e o furfuraldeído, os quais apresentaram maiores concentrações nas frações “coração” e “cauda” do destilado. Isto pode estar relacionado à maior afinidade destes compostos pela água, em relação ao etanol e pelos seus respectivos valores de pontos de ebulição. A presença de acetilacetona não foi observada em nenhuma das amostras.⁹⁰

O mesmo pode ser observado para o caso dos ácidos orgânicos: o ácido acético, o ácido succínico, o ácido láctico, o ácido citramálico e o ácido glicólico, pois estes apresentaram as maiores concentrações na fração “cauda”. Estes ácidos são solúveis em água e possuem pontos de ebulição que variam de 112-235 °C. Entretanto, os ácidos graxos de cadeia longa como os ácidos cáprico, láurico, mirístico e palmítico, apresentaram as maiores concentrações na fração “cabeça”. Embora os ácidos graxos possuam pontos de ebulição mais elevados que os demais, seu comportamento pode estar correlacionado à maior solubilidade dos mesmos em etanol do que em a água e, portanto, sua presença pode ter sido influenciada pelo processo de arraste a vapor. O ácido acético e o ácido láctico representam mais de 90% da composição ácida do destilado.⁹⁰ As frações de ácido acético entre as frações de “cauda” e “coração” foram semelhantes, mostrando a dificuldade de se remover esse composto do destilado a ser comercializado através da operação dos cortes.

A maior afinidade do lactato de etila pela água e o seu alto ponto de ebulição podem ser os fatores responsáveis pela sua maior presença nas frações de “coração” e “cauda”. Os demais ésteres, conforme o esperado, apresentaram as maiores concentrações na fração “cabeça”.⁹⁰

O carbamato de etila, embora também seja solúvel em água, possui uma maior afinidade com o etanol o que poderia justificar sua maior presença na fração de “cabeça”.⁹⁰

Seria interessante correlacionar os dados das frações do destilado de cana-de-açúcar com outras bebidas destiladas, como o conhaque, o uísque, a grappa, a bagaceira, o orujo e o rum, este último principalmente por se tratar de um produto oriundo da mesma matéria prima. Entretanto, não existem dados disponíveis no momento para se realizar uma comparação confiável. Na verdade, os poucos relatos acessíveis, apesar de bem conduzidos, foram realizados em condições experimentais controladas de maneira diferente, o que torna as comparações não aconselháveis. O processo de produção da aguardente pode seguir diferentes procedimentos ditados por práticas locais, incluindo leveduras, tipo de fermentação e o formato dos diferentes tipos de aparelhos de destilação. A comparação entre cachaça e rum, considerando-se apenas o produto comercial (fração coração) aponta que, apesar de serem oriundos da mesma matéria prima, ambos têm sua própria identidade devido a todo o processo de produção por si só.^{91,92}

Apesar de todas essas dificuldades, como exemplo e com fins informativos, a Tabela 11 apresenta a comparação de alguns compostos químicos entre as frações de “cabeça”, “coração” e “cauda” de cachaça e bagaceira, além da comparação entre as frações de “coração” de orujo, bagaceira, grappa e rum.^{50, 91, 92} De acordo com os resultados, com a exceção de ácido decanóico, a concentração de ácido láurico, de acetato de etilo, de butirato de etila, de hexanoato de etila, de octanoato de etila, de decanoato de etila, de dodecanoato de etila, de metanol, de acetaldeído, de propanol, de 1- butanol e de 2-butanol em geral, independente da fração (“cabeça”, “coração” e “cauda”), todos estes estão presentes em maiores concentrações na bagaceira do que em cachaça. A concentração de ácido cáprico é maior na cachaça quando a fração cabeça é considerada. Uma tendência similar é observada quando comparamos a composição química da fração coração (produto comercial) dos outros destilados. Os Runs cubanos e não cubanos foram os destilados que apresentaram a menor concentração de propanol.

Tabela 11 - Comparação entre as composições químicas (mg L⁻¹) das frações de “cauda”, “coração” e “cabeça” da bagaceira e da grappa e também entre as frações comerciais da Bagaceira, Orujo e Rum.

	Bagaceira ^A			Cachaça ^B			Bagaceira ^C	Orujo ^C	Grappa ^C	Rum Cubano ^D	Rum Não Cubano ^D
	Cabeça	Coração	Cauda	Cabeça	Coração	Cauda					
Acido Decanóico	0.348	4.54	3.46	4.47	0.08	<LD	3.7 ± 2.3	3.0	15.8		
Acido Dodecanóico	1.45	0.56	0.45	0.87	0.23	0.11	1.1 ± 0.7	4.1	3.3		
Acetato de etila	1325	321	403	454	37.8	27.5	209.2±157.3	849	784.5 ± 149	40.5	57
Butirato de etila	0.152	0.202	0.02	1.0	<LD	<LD	1.2 ± 0.4	1.6	<LD		
Hexanoato de etila	9.84	4.36	1.71	1.7	<LD	<LD	4.3 ± 2.9	9.1	5.1 ± 2.8		
Octanoato de etila	13.2	7.35	4.52	7.87	0.5	<LD	11.0 ± 9.5	22.8	12.6 ± 8.3		
Decanoato de etila	3.95	4.18	2.27	13.85	1.775	<LD	10.7 ± 6.2	19.1	39.6 ± 13.6		
Dodecanoate de etila	2.05	1.20	0.87	2.58	0.77	<LD	2.3 ± 1.3	8.6	16.2 ± 13.2		
Metanol	4554	2637	2981	<LD	14.4	16.0	3389.2 ± 1279	5169	8869 ± 4338	22.3	16.7
Acetaldeído	142	5.93	13.8	19.3	2.60	0.28	283 ± 212	58	<LD	42.5	26.7
2 – Butanol	> LD	5.05	5.22	<LD	<LD	<LD	53±36.8	4.7	206 ± 33	1.62	10.3
Propanol	352	163	263	222	185	51	253 ± 75	304	1160 ± 113	49.9	36.5
1 – butanol	10.5	5.33	6.22	6.16	3.02	<LD	22.7 ± 7.1	9.3	17.0 ± 14.1	96.9	33.2
Lactato de Etila				17.2	32.6	34.7	189.9	9.7	152 ± 31.1		
Graduação Alcoólica				52.6	42.9	22.6	45 ± 4.5	58.1	72.9 ± 7.7		

A = Silva, et. al., 1999 [85]; B = este trabalho; C= Silva, et. al.[86], 2000; D= Sampaio et. al., 2008 [92]. <LD = menor que o limite de detecção.

Antes da aplicação de análise estatística multivariada, análise de variância foi utilizada para observar se havia alguma diferença significativa ao se comparar a composição secundária das frações de “cabeça”, “coração” e “cauda” com intervalos de confiança de 95%. A comparação múltipla de Tukey também foi utilizada para corroborar com os resultados do teste ANOVA. A Tabela 12 mostra os resultados de significância ($p < 0,005$) para os valores de concentração média de cada composto para cada par de frações alambique. Os valores de desvio padrão elevados sugerem fortemente que o processo de produção de cachaça não é uniforme por si só. Isto não é inesperado, pois na produção existem muitas variáveis em que torna difícil a reprodutibilidade do destilado.

Dentre os trinta e nove compostos analisados, apenas acetato de etila, decanoato de etila, octanoato de etila, nonanoato de etila, álcool isoamílico e o teor de álcool apresentaram diferenças estatísticas quando comparadas as concentrações entre as três frações. Os demais compostos apresentaram diferenças significativas apenas entre duas das frações.

Análise de Componentes Principais foi aplicada aos dados da Tabela 13, fato que permitiu a avaliação do agrupamento das amostras de acordo com o perfil químico das mesmas. Pode ser observado no gráfico de *Scores* na Figura 22a, o agrupamento das frações do destilado, formando-se quatro grupos distintos. Nota-se que as frações referentes aos vinhos A29 e A31 formaram um grupo à parte das demais frações de “cabeça”, “coração” e “cauda”. Apenas a fração “cabeça” A31 foi corretamente agrupada no cluster de “cabeça”, as outras cinco frações se agruparam dentro de um quarto cluster. Tal comportamento pode ser explicado em função das altas concentrações de ácidos acético e láctico, dos ésteres acetato e lactato de etila, em todas as frações do destilado, os quais são potenciais indicadores de contaminação bacteriana durante o processo fermentativo.^{32, 93, 94}

Tabela 12 - ANOVA teste, valores médios (mg L⁻¹), e desvio padrão da composição secundária entre as frações de “cauda”, “coração”, “cabeça” obtidas durante a destilação em alambiques.

	ANOVA (p-valor)			Desvio Padrão (DP)			Media		
	Cabeça/ Coração	Coração/ Cauda	Cabeça/Cauda	Cabeça	Coração	Cauda	Cabeça	Coração	Cauda
Ester									
Acetato de etila	0.028	0.642	0.005	604.1	489.4	326.0	713.	229.1	155.2
Butanoato de etila	0.003	0.782	0.003	1.971	0.260	0.173	1.779	0.069	0.046
Hexanoato de etila	0.004	0.327	0.004	3.597	0.102	0.000	3.079	0.027	0.000
Lactato de etila	0.748	0.610	0.885	116.6	119.1	82.7	81.0	95.5	75.5
Octanoato de etila	0.003	0.000	0.002	14.16	0.34	0.11	12.95	0.46	0.04
Nonanoato de etila	0.006	-	0.006	0.261	0.00	0.000	0.211	0.00	0.000
Decanoato de etila	0.001	0.000	0.000	14.46	1.24	0.59	16.78	2.12	0.22
Octanoato de Isoamila	0.007	0.251	0.003	0.152	0.0278	0.000	0.131	0.009	0.000
Dodecanoato de etila	0.004	0.001	0.000	2.732	0.717	0.309	3.303	0.906	0.119
Aldeídos									
Formaldeído	0.004	0.199	0.000	0.086	0.056	0.061	0.156	0.068	0.038
Acetaldeído	0.000	0.041	0.000	19.01	3.51	2.43	24.89	3.61	1.15
Valeraldeído	0.005	0.299	0.005	0.734	0.0296	0.010	0.613	0.011	0.003
Propionaldeído	0.035	0.019	0.001	0.13	0.075	0.04	0.184	0.093	0.037
Benzaldeído	0.018	0.136	0.002	0.371	0.158	0.04	0.367	0.095	0.03
Ácidos Orgânicos									
Acido Láctico	0.151	0.281	0.038	40.54	66.96	111.4	34.78	65.78	104.1
Acido Acético	0.661	0.787	0.539	757.7	967.9	1461	349.7	495.2	623
Acido Mirístico	0.028	0.170	0.007	0.57	0.175	0.14	0.59	0.22	0.14
Acido Palmítico	0.048	0.000	0.001	1.986	0.543	0.380	2.338	1.196	0.395
Alcoóis Superiores									
Isobutanol	0.000	0.025	0.000	111.9	89.6	134.6	409.4	180.0	77.4
Butanol	0.100	0.006	0.001	6.973	4.322	1.905	8.641	4.903	1.166
Álcool Isoamílico	0.000	0.000	0.000	477.6	377.3	99.0	1727	765.8	135.2
Teor Alcoólico	0.000	0.000	0.000	8.322	4.526	9.151	53.6	42.1	26.2

As três frações de cauda (A05, A22 e A35) apresentaram composição química similar ao grupo referente às amostras da fração “coração”. Duas destas frações (A05 e A22) foram coletadas com o teor alcoólico acima do recomendado (39,7 e 44,16% v / v, respectivamente) na ocasião do corte entre as frações de “coração” e “cauda. Estas amostras exibiram concentrações de ácido láctico e ácido acético abaixo dos valores de concentração observados para a concentração mediana das frações de “coração” (41 e 108 mg L⁻¹, respectivamente). A terceira fração de cauda (A35) foi coletada com o teor alcoólico de 31% v/v; no entanto, esta exibiu uma concentração de ácidos menor do que o esperado, apresentando características que se assemelham às amostras da fração de “cauda”.

As concentrações na fração de “coração” de compostos que podem afetar a qualidade da aguardente, como acetato de etila, metanol, acetaldeído, carbamato de etila, propanol entre outros compostos característicos de frações de “cabeça” e de “cauda”, podem ser reduzidas a concentrações razoavelmente compatíveis após a aplicação de corte. A antecipação do corte entre a fração “coração” e “cauda” poderá reduzir o volume final do produto, entretanto, um equilíbrio entre qualidade e produtividade deve ditar a ação dos produtores principalmente no que se refere ao efeito sensorial da acidez.

O gráfico de *Loading* (Figura 22b) ilustra o comportamento dos 39 compostos orgânicos analisados nas frações de “cabeça”, “coração” e “cauda”. A variância total obtido pela soma dos primeiros sete componentes principais foi de 74,8%. A PC1 (30,3%) mostra que os ésteres (exceto lactato de etila), os alcoóis, os aldeídos (exceto 5-HMF e furfural), o carbamato de etila e os ácidos graxos foram as variáveis mais representativas na formação do cluster das amostras das frações de “cabeça”. O ácidos acético, láctico, glicólico, pirúvico, succínico e citrimálico; o lactato de etila; e o 5-HMF se correlacionam negativamente com os outros compostos na PC1, e são responsáveis pela separação parcial das amostras referentes às frações de “cauda”.

Figura 22 - Análise de Componentes Principais das frações de “cabeça”, “coração” e “cauda” dos destilados de alambique.

Figura 22a - Gráfico de Scores

Figure 22b - Gráfico de Loading

A Figura 23 mostra o dendrograma da Análise Hierárquica de Grupos (HCA) para as três frações do destilado de cana de açúcar, que tem também como base o agrupamento das amostras em função da semelhança do seu perfil químico. Como foi observado na análise PCA, as amostras da cabeça não apresentaram semelhanças com as outras duas frações. Observa-se também que existe uma maior semelhança entre as amostras das frações “coração” e “cauda”. As semelhanças em relação ao perfil químico dos destilados a partir de vinhos S31 (amostras: 1, 2, 3) e S29 (amostras: 10, 11, 12) corroboram a informação obtida a partir do tratamento PCA. O mesmo é verdade para as frações coração S33 e S34 (amostras 5 e 14, respectivamente), que foram incluídas no cluster amostra cauda e para a fração cauda S35 (amostra 42) incluído no cluster fração coração.

Figura 23 - Análise Hierárquica de Grupos das frações de “cabeça”, “coração” e “cauda”, obtidas do destilado de alambiques.

Tabela 13 - Composição química (mg L⁻¹) das frações do destilado de alambique.

Compostos	Amostras da Fração Cabeça (código da HCA)													
	A01 (37)	A05 (25)	A08 (34)	A09 (31)	A20 (19)	A22 (23)	A25 (28)	A29 (10)	A30 (16)	A31 (1)	A32 (7)	A33 (4)	A34 (13)	S35 (40)
Acetato de etila	632	42,3	286	443	772	1477	209	1370	262	2177	465	401	367	1080
Butanoato de etila	4,7	<LD	8,0 x10 ⁻¹	6,4 x10 ⁻¹	5,36	5,64	<LD	<LD	9,1 x10 ⁻¹	9,4 x10 ⁻¹	1,04	1,40	1,23	2,27
Hexanoato de etila	2,24	<LD	<LD	9,8 x10 ⁻¹	7,19	12,4	1,0	<LD	1,39	9,5 x10 ⁻¹	2,07	6,96	4,87	3,03
Lactato de etila	3,8	34,6	21,9	196	11,6	9,3	162	338	10,3	295	15,3	12,3	19	5,3
Octanoato de etila	13,1	1,52	8,4 x10 ⁻¹	2,55	17,8	27,7	6,0	8,3 x10 ⁻¹	4,38	2,58	12,0	40,2	42,1	9,74
Nonanoato de etila	3,9 x10 ⁻¹	<LD	<LD	<LD	3,1 x10 ⁻¹	2,3 x10 ⁻¹	<LD	<LD	<LD	1,6x10 ⁻¹	7,4 x10 ⁻¹	6,1 x10 ⁻¹	5,3 x10 ⁻¹	<LD
Decanoato de etila	24,2	6,4	3,1	11	17,1	27,3	8,87	1,09	6,17	3,47	16,7	43,6	46,8	19,1
Octanoato de Isoamila	7,0x10 ⁻²	<LD	<LD	7,0x10 ⁻²	3,4 x10 ⁻¹	1,2 x10 ⁻¹	<LD	<LD	6,0x10 ⁻²	1,2 x10 ⁻¹	1,5 x10 ⁻¹	5,1 x10 ⁻¹	3,1 x10 ⁻¹	9,0x10 ⁻²
Dodecanoato de etila	5,26	1,86	6,0x10 ⁻¹	4,88	3,13	2,54	1,76	7,4 x10 ⁻¹	9,0 x10 ⁻¹	2,62	1,84	7,23	10,2	2,69
Acetilacetona	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4,7 x10 ⁻¹	1,35	<LD	<LD	<LD	5,0x10 ⁻¹	<LD	8,3 x10 ⁻¹
Formaldeído	1,3 x10 ⁻¹	5,0x10 ⁻²	1,9 x10 ⁻¹	1,5 x10 ⁻¹	1,0x10 ⁻¹	2,3 x10 ⁻¹	7,0x10 ⁻²	1,3 x10 ⁻¹	9,0x10 ⁻²	3,4 x10 ⁻¹	1,0x10 ⁻¹	2,5 x10 ⁻¹	9,0x10 ⁻²	2,6 x10 ⁻¹
5-HMF	<LD	3,0x10 ⁻²	5,9 x10 ⁻¹	1,8 x10 ⁻¹	<LD	1,1 x10 ⁻¹	5,0x10 ⁻¹	<LD	9,0x10 ⁻²	<LD	3,0x10 ⁻²	1,0x10 ⁻²	1,0x10 ⁻²	<LD
Acetaldeído	50,8	1,8	23,0	15,5	51,1	66,6	14,9	7,6	28,9	24,5	29,0	12,7	12,4	9,5
Acroleína	6,0x10 ⁻²	<LD	3,0x10 ⁻²	<LD	9,0x10 ⁻²	1,1 x10 ⁻¹	<LD	<LD	<LD	9,0x10 ⁻²	4,5 x10 ⁻¹	1,4 x10 ⁻¹	1,1 x10 ⁻¹	1,1 x10 ⁻¹
Propionaldeído	2,8 x10 ⁻¹	1,2 x10 ⁻¹	2,5 x10 ⁻¹	5,0x10 ⁻¹	1,2 x10 ⁻¹	2,1 x10 ⁻¹	5,0x10 ⁻²	5,0x10 ⁻²	9,0x10 ⁻²	1,1 x10 ⁻¹	3,5 x10 ⁻¹	4,0x10 ⁻²	2,8 x10 ⁻¹	1,4 x10 ⁻¹
Butiral/Isobutiraldeído	4,3 x10 ⁻¹	1,1 x10 ⁻¹	8,0x10 ⁻²	3,43	4,9 x10 ⁻¹	4,5 x10 ⁻¹	2,0 x10 ⁻¹	1,1 x10 ⁻¹	4,8 x10 ⁻¹	4,0x10 ⁻²	5,7 x10 ⁻¹	4,9 x10 ⁻¹	1,7 x10 ⁻¹	<LD
Furfuraldeído	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,5 x10 ⁻¹	9,0x10 ⁻²	<LD	<LD	<LD	<LD	1,0x10 ⁻²	3,0x10 ⁻²
Benzaldeído	3,2 x10 ⁻¹	1,4 x10 ⁻¹	<LD	1,25	5,0x10 ⁻¹	4,7 x10 ⁻¹	9,7 x10 ⁻¹	1,2 x10 ⁻¹	<LD	<LD	3,3 x10 ⁻¹	4,7 x10 ⁻¹	1,0x10 ⁻¹	4,8 x10 ⁻¹
Valeraldeído	7,7 x10 ⁻¹	<LD	1,9 x10 ⁻¹	<LD	1,13	1,03	3,8 x10 ⁻¹	<LD	5,3 x10 ⁻¹	<LD	2,64	7,6 x10 ⁻¹	1,15	<LD
Diacetil	<LD	1,0x10 ⁻²	<LD	2,0x10 ⁻²	2,0x10 ⁻²	4,0x10 ⁻²	<LD	<LD	6,8 x10 ⁻¹	3,0x10 ⁻²	1,00	2,0x10 ⁻²	4,8 x10 ⁻¹	<LD
Acido Lático	24,3	1,50	32,5	89,5	8,42	19,2	74,1	145	10,3	131	11,4	15,6	63,3	9,17
Acido Glicólico	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,61	<LD	<LD	3,3 x10 ⁻¹	<LD	4,9 x10 ⁻¹	8,9 x10 ⁻¹	<LD	<LD
Acido Pirúvico	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,0x10 ⁻¹	<LD	<LD
Acido Succínico	<LD	<LD	1,0x10 ⁻¹	7,0x10 ⁻²	3,0x10 ⁻¹	2,1 x10 ⁻¹	1,1 x10 ⁻¹	<LD	1,0x10 ⁻¹	<LD	<LD	1,0x10 ⁻¹	1,6x10 ⁻¹	7,0x10 ⁻²
Acido Capríco	6,05	<LD	7,1 x10 ⁻¹	5,41	11,70	9,8 x10 ⁻¹	1,1	<LD	3,52	2,15	5,65	18,3	54,85	<LD
Acido Laurico	1,04	<LD	2,5 x10 ⁻¹	1,93	1,07	2,1 x10 ⁻¹	3,3 x10 ⁻¹	<LD	2,9 x10 ⁻¹	1,46	6,4 x10 ⁻¹	1,47	8,54	6,6 x10 ⁻¹
Acido Mirístico	4,3 x10 ⁻¹	<LD	3,0x10 ⁻¹	1,03	1,8 x10 ⁻¹	1,4 x10 ⁻¹	2,8 x10 ⁻¹	<LD	5,7 x10 ⁻¹	6,9 x10 ⁻¹	9,3 x10 ⁻¹	6,3 x10 ⁻¹	2,16	<LD
Acido Palmítico	1,04	<LD	1,01	2,57	1,13	4,2 x10 ⁻¹	1,54	<LD	1,95	3,31	3,14	1,99	8,44	1,78
Acido Citramálico	<LD	<LD	4,0 x10 ⁻¹	2,9 x10 ⁻¹	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,0x10 ⁻¹	2,6 x10 ⁻¹	<LD
Acido Acético	123	40,7	257	49,7	95	23	153	2783	21	1139	84	48	42	35
Metanol	<LD	19,7	<LD	5,25	414	270	<LD	<LD	<LD	13,2	<LD	<LD	<LD	<LD
2-Butanol	44,6	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Propanol	623	142	202	169	239	1097	<LD	116	219	80	224	192	372	523
Isobutanol	380	108	376	536	555	315	<LD	517	409	464	433	346	398	475
Butanol	17,6	8,6	17,2	3,3	16,1	7,3	<LD	3,04	3,43	1,72	3,44	2,83	5,06	23,2
Alcool Isoamílico	1776	1175	1659	1549	2943	929	<LD	1903	1867	1466	1851	1950	1276	2071
Carbamato de Etila	<LD	1,7 x10 ⁻¹	1,7 x10 ⁻¹	<LD	<LD	<LD	<LD	2,4 x10 ⁻¹	<LD	6,0x10 ⁻²	1,0x10 ⁻¹	5,8 x10 ⁻¹	4,0 x10 ⁻¹	7,0x10 ⁻²
Teor Alcoólico	61,1	52,1	49,7	53,1	59,7	69,9	55	41,8	47,6	43,0	49,1	52,4	52,7	65,9

LD = Limite de detecção

Tabela 13 - Continuação

Compostos	Amostras da Fração Coração (código da HCA)													
	A01 (38)	A05 (26)	A08 (35)	A09 (32)	A20 (20)	A22 (23)	A25 (29)	A29 (11)	A30 (17)	A31 (2)	A32 (8)	A33 (5)	A34 (14)	A35 (41)
Acetato de etila	26,8	27,5	78,0	48,9	37,8	14,6	53	1363	17,5	1404	37,7	17,3	35,2	46,2
Butanoato de etila	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	9,7 x10 ⁻¹	<LD	<LD	<LD	<LD
Hexanoato de etila	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,8 x10 ⁻¹	<LD	<LD	<LD	<LD
Lactato de etila	7,02	46,3	24,9	261	23,40	48,2	211	384	16,4	207	27,0	24,0	38,2	18,3
Octanoato de etila	<LD	5,5 x10 ⁻¹	<LD	3,8 x10 ⁻¹	5,5 x10 ⁻¹	3,2 x10 ⁻¹	5,0x10 ⁻¹	6,4 x10 ⁻¹	2,8 x10 ⁻¹	9,6 x10 ⁻¹	1,13	6,0x10 ⁻¹	5,0x10 ⁻¹	<LD
Nonanoato de etila	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Decanoato de etila	1,18	3,98	6,9 x10 ⁻¹	3,05	4,58	1,81	2,12	1,35	7,1 x10 ⁻¹	1,74	3,20	2,92	1,51	8,5 x10 ⁻¹
Octanoato de Isoamila	<LD	<LD	<LD	<LD	1,0x10 ⁻¹	<LD	<LD	<LD	<LD	2,0x10 ⁻²	<LD	<LD	<LD	<LD
Dodecanoato de etila	9,5 x10 ⁻¹	1,45	2,4 x10 ⁻¹	1,96	2,21	1,40	4,6 x10 ⁻¹	1,63	<LD	7,6 x10 ⁻¹	3,2 x10 ⁻¹	5,2 x10 ⁻¹	<LD	7,9 x10 ⁻¹
Acetilacetona	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,5 x10 ⁻¹	3,1 x10 ⁻¹	<LD	<LD	<LD	2,2 x10 ⁻¹	<LD	2,2 x10 ⁻¹
Formaldeído	3,0x10 ⁻²	5,0x10 ⁻²	8,0x10 ⁻²	4,0x10 ⁻²	4,0x10 ⁻²	5,0x10 ⁻²	3,0x10 ⁻²	1,8 x10 ⁻¹	3,0x10 ⁻²	1,9 x10 ⁻¹	4,0x10 ⁻²	3,0x10 ⁻²	2,0x10 ⁻²	1,3 x10 ⁻¹
5-HMF	1,1 x10 ⁻¹	3,0x10 ⁻²	6,6 x10 ⁻¹	1,8 x10 ⁻¹	1,8x10 ⁻¹	1,37	1,19	<LD	1,2 x10 ⁻¹	1,0x10 ⁻²	8,0x10 ⁻²	5,0x10 ⁻²	2,0x10 ⁻²	2,0x10 ⁻²
Acetaldeído	1,43	5,9 x10 ⁻¹	6,96	2,95	2,74	6,6 x10 ⁻¹	1,78	10,74	3,53	10,98	2,46	1,38	3,4 x10 ⁻¹	4,03
Acroleína	4,0x10 ⁻²	<LD	3,0x10 ⁻²	<LD	2,0x10 ⁻²	<LD	<LD	<LD	<LD	5,0x10 ⁻²	6,0x10 ⁻¹	4,0x10 ⁻²	2,0x10 ⁻²	6,0x10 ⁻²
Propionaldeído	9,0x10 ⁻²	8,0x10 ⁻²	1,6x10 ⁻¹	2,4 x10 ⁻¹	1,0x10 ⁻¹	7,0x10 ⁻²	2,0x10 ⁻²	2,1 x10 ⁻¹	1,0x10 ⁻²	1,6x10 ⁻¹	1,1 x10 ⁻¹	<LD	7,0x10 ⁻²	<LD
Butiral/Isobutiraldeído	<LD	1,2 x10 ⁻¹	4,0x10 ⁻²	2,1 x10 ⁻¹	8,0x10 ⁻²	1,2 x10 ⁻¹	<LD	1,5 x10 ⁻¹	5,0x10 ⁻²	1,0x10 ⁻¹	5,0x10 ⁻²	<LD	3,0x10 ⁻²	1,3 x10 ⁻¹
Furfuraldeído	<LD	<LD	<LD	4,0x10 ⁻²	1,0x10 ⁻²	1,0x10 ⁻²	2,0 x10 ⁻¹	3,1 x10 ⁻¹	<LD	<LD	<LD	1,0x10 ⁻²	2,0x10 ⁻²	6,0x10 ⁻²
Benzaldeído	<LD	5,0x10 ⁻²	<LD	<LD	<LD	<LD	5,6 x10 ⁻¹	1,0x10 ⁻¹	<LD	1,2 x10 ⁻¹	4,0x10 ⁻²	2,2 x10 ⁻¹	<LD	2,6 x10 ⁻¹
Valeraldeído	<LD	<LD	8,0x10 ⁻²	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	9,0x10 ⁻²	<LD	<LD	<LD
Diacetil	<LD	1,0x10 ⁻²	<LD	1,0x10 ⁻²	1,0x10 ⁻²	2,0x10 ⁻²	<LD	1,0x10 ⁻²	4,4 x10 ⁻¹	3,0x10 ⁻²	6,8 x10 ⁻¹	<LD	4,0x10 ⁻²	<LD
Acido Lático	5,60	3,30	40,9	73,5	34,0	41,0	99,0	326	13,0	150	36,6	48,3	116	16,6
Acido Glicólico	<LD	<LD	4,5 x10 ⁻¹	9,3 x10 ⁻¹	<LD	<LD	<LD	<LD	1,6x10 ⁻¹	2,7 x10 ⁻¹	8,0 x10 ⁻¹	8,5 x10 ⁻¹	2,3	<LD
Acido Piruvico	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	9,0 x10 ⁻¹	<LD	1,61	22,2	<LD	<LD	<LD	<LD
Acido Succínico	<LD	<LD	1,0x10 ⁻¹	5,0x10 ⁻²	5,8 x10 ⁻¹	5,2 x10 ⁻¹	2,3 x10 ⁻¹	2,1 x10 ⁻¹	8,0x10 ⁻²	<LD	1,6x10 ⁻¹	7,0x10 ⁻²	7,0x10 ⁻²	1,0x10 ⁻¹
Acido Capríco	5,3 x10 ⁻¹	<LD	1,10	2,16	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,6x10 ⁻¹	1,03	1,71	<LD	<LD
Acido Laurico	2,6 x10 ⁻¹	<LD	3,0x10 ⁻¹	1,16	<LD	<LD	1,8 x10 ⁻¹	1,9 x10 ⁻¹	<LD	2,7 x10 ⁻¹	2,0 x10 ⁻¹	4,8 x10 ⁻¹	2,0 x10 ⁻¹	3,4 x10 ⁻¹
Acido Mirístico	4,0 x10 ⁻¹	<LD	3,5 x10 ⁻¹	5,8 x10 ⁻¹	<LD	<LD	2,7 x10 ⁻¹	<LD	2,8 x10 ⁻¹	2,7 x10 ⁻¹	3,2 x10 ⁻¹	2,6 x10 ⁻¹	1,3 x10 ⁻¹	<LD
Acido Palmítico	1,32	<LD	9,0 x10 ⁻¹	9,6 x10 ⁻¹	6,1 x10 ⁻¹	7,1 x10 ⁻¹	1,40	6,7 x10 ⁻¹	9,2 x10 ⁻¹	1,71	8,0 x10 ⁻¹	1,26	1,31	2,67
Acido Citramálico	9,0x10 ⁻²	<LD	7,5 x10 ⁻¹	3,0x10 ⁻¹	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	5,4 x10 ⁻¹	1,6x10 ⁻¹	3,0x10 ⁻¹	2,0 x10 ⁻¹	<LD
Acido Acético	136	68,7	324	32,2	162,8	39,1	251	2942	24,0	1797	95,4	57,5	120	91,2
Metanol	13,2	21,8	<LD	25,5	<LD	22,0	<LD	17,7	18,8	13,5	11,2	3,08	43,3	<LD
2-Butanol	4,90	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,01	<LD	<LD	<LD	<LD
Propanol	155	212	187	122	183	762	<LD	70,6	200	61,9	120	93,5	270	421
Isobutanol	147	107	271	179	308	50,7	<LD	359	182	238	155,	77,2	80,7	183
Butanol	2,91	8,40	3,45	13,8	8,87	3,13	<LD	1,92	2,89	1,52	1,87	<LD	2,36	12,8
Alcool Isoamílico	508	735	881	1468	1225	215	<LD	1254	831	778	680	394	156	834
Carbamato de Etila	<LD	7,0x10 ⁻²	8,0x10 ⁻²	8,0x10 ⁻²	<LD	5,0x10 ⁻²	<LD	8,0x10 ⁻²	<LD	<LD	<LD	6,0x10 ⁻²	1,0x10 ⁻¹	<LD
Teor Alcoólico	44,0	45,4	44,7	47	38,0	47,4	45,1	39,5	40,1	38,9	39,7	37,01	32,8	48,5

Limite de detecção

Tabela 13 - Continuação

Amostras da Fração Cauda (código da HCA)														
Compostos	A01 (39)	A05 (27)	A08 (36)	A09 (33)	A20 (21)	A22 (24)	A25 (30)	A29 (12)	A30 (18)	A31 (3)	A32 (9)	A33 (6)	A34 (15)	A35 (42)
Acetato de etila	35,0	26,0	53,0	16,0	36,0	15,0	80,0	766	7,0	1057	26,0	15,0	29,0	12,0
Butanoato de etila	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	6,5 x10 ⁻¹	<LD	<LD	<LD	<LD
Hexanoato de etila	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Lactato de etila	8,6	61,9	29,7	270	29,2	53,9	159	228	24,6	75,9	39,7	19,7	27,9	28,5
Octanoato de etila	<LD	3,0x10 ⁻¹	<LD	<LD	<LD	3,0x10 ⁻¹	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Nonanoato de etila	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Decanoato de etila	<LD	2,0	<LD	<LD	<LD	1,1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Octanoato de Isoamila	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Dodecanoato de etila	<LD	6,6 x10 ⁻¹	<LD	<LD	<LD	1,0	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Acetilacetona	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,0x10 ⁻¹	<LD	<LD	<LD	5,0x10 ⁻²	<LD	2,0 x10 ⁻¹
Formaldeído	<LD	3,0x10 ⁻²	7,0x10 ⁻²	1,0x10 ⁻²	2,0x10 ⁻²	5,0x10 ⁻²	6,0x10 ⁻²	6,0x10 ⁻²	<LD	2,3 x10 ⁻¹	1,0x10 ⁻²	2,0x10 ⁻²	<LD	1,0x10 ⁻¹
5-HMF	2,0 x10 ⁻¹	3,0x10 ⁻²	7,6 x10 ⁻¹	2,0 x10 ⁻¹	6,0x10 ⁻¹	1,50	1,23	<LD	1,8 x10 ⁻¹	5,0x10 ⁻²	7,0x10 ⁻²	9,0x10 ⁻²	4,0x10 ⁻²	1,0x10 ⁻¹
Acetaldeído	2,0 x10 ⁻¹	3,5 x10 ⁻¹	1,54	2,1 x10 ⁻¹	3,9 x10 ⁻¹	7,7 x10 ⁻¹	1,5 x10 ⁻¹	1,9 x10 ⁻¹	6,0x10 ⁻²	9,3	1,6x10 ⁻¹	4,6 x10 ⁻¹	7,0x10 ⁻²	2,33
Acroleína	1,0x10 ⁻²	<LD	1,0x10 ⁻²	<LD	2,0x10 ⁻²	<LD	5,0x10 ⁻²	<LD	<LD	8,0x10 ⁻²	5,0x10 ⁻²	1,0x10 ⁻²	6,0x10 ⁻²	2,0x10 ⁻²
Propionaldeído	4,0x10 ⁻²	6,0x10 ⁻²	8,0x10 ⁻²	5,0x10 ⁻²	3,0x10 ⁻²	7,0x10 ⁻²	1,0x10 ⁻²	1,2 x10 ⁻¹	<LD	<LD	4,0x10 ⁻²	<LD	2,0x10 ⁻²	<LD
Butiral/Isobutiraldeído	5,0x10 ⁻²	9,0x10 ⁻²	2,0x10 ⁻²	3,0x10 ⁻²	5,0x10 ⁻²	1,5 x10 ⁻¹	9,0x10 ⁻²	2,0x10 ⁻²	1,0x10 ⁻²	8,0x10 ⁻²	2,0x10 ⁻²	<LD	1,0x10 ⁻²	9,0x10 ⁻²
Furfuraldeído	1,8 x10 ⁻¹	1,0x10 ⁻²	<LD	1,55	7,0x10 ⁻²	5,0x10 ⁻²	2,8x10 ⁻²	1,6x10 ⁻¹	6,0x10 ⁻²	6,0x10 ⁻²	1,0x10 ⁻²	5,0x10 ⁻²	1,5x10 ⁻¹	4,3 x10 ⁻¹
Benzaldeído	<LD	1,0x10 ⁻¹	3,0x10 ⁻²	<LD	3,0x10 ⁻²	4,0x10 ⁻²	<LD	<LD	<LD	<LD	1,0x10 ⁻²	4,0x10 ⁻²	<LD	1,5 x10 ⁻¹
Valeraldeído	<LD	<LD	4,0x10 ⁻²	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Diacetil	<LD	9,0x10 ⁻²	<LD	4,0x10 ⁻²	8,0x10 ⁻²	1,0x10 ⁻²	<LD	<LD	6,0x10 ⁻²	2,0x10 ⁻²	1,2 x10 ⁻¹	<LD	<LD	<LD
Acido Lático	26,9	14,3	41,9	89,5	97,4	64,0	175	451	57,8	125	25,6	105	151	31,5
Acido Glicólico	<LD	<LD	4,0 x10 ⁻¹	<LD	6,0x10 ⁻¹	1,0x10 ⁻¹	<LD	<LD	<LD	18,4	<LD	1,8	2,3	<LD
Acido Pirúvico	<LD	<LD	9,0 x10 ⁻¹	<LD	1,42	<LD	<LD	<LD	2,32	11,4	<LD	<LD	<LD	1,6x10 ⁻¹
Acido Succínico	1,52	<LD	8,0x10 ⁻²	<LD	1,67	2,8 x10 ⁻¹	9,8 x10 ⁻¹	<LD	5,0x10 ⁻²	1,1 x10 ⁻¹	<LD	8,0x10 ⁻²	8,0x10 ⁻²	1,9 x10 ⁻¹
Acido Capríco	<LD	<LD	6,4 x10 ⁻¹	<LD	3,6 x10 ⁻¹	<LD	<LD	<LD	<LD	2,3 x10 ⁻¹	7,6 x10 ⁻¹	1,10	<LD	<LD
Acido Láurico	<LD	<LD	1,5 x10 ⁻¹	<LD	6,0x10 ⁻²	<LD	<LD	<LD	<LD	1,4 x10 ⁻¹	1,9 x10 ⁻¹	1,6x10 ⁻¹	1,7 x10 ⁻¹	8,0x10 ⁻²
Acido Mirístico	<LD	<LD	3,0x10 ⁻¹	<LD	1,0x10 ⁻¹	2,6 x10 ⁻¹	<LD	<LD	<LD	1,4 x10 ⁻¹	3,0x10 ⁻¹	3,0x10 ⁻¹	2,8 x10 ⁻¹	<LD
Acido Palmítico	7,2 x10 ⁻¹	<LD	4,5 x10 ⁻¹	<LD	4,2 x10 ⁻¹	1,50	9,0x10 ⁻²	<LD	4,8 x10 ⁻¹	5,0x10 ⁻²	3,5 x10 ⁻¹	5,9 x10 ⁻¹	2,0 x10 ⁻¹	3,5 x10 ⁻¹
Acido Citramálico	<LD	<LD	5,3 x10 ⁻¹	<LD	1,0x10 ⁻¹	<LD	2,2 x10 ⁻¹	<LD	<LD	5,0x10 ⁻²	1,3 x10 ⁻¹	5,4 x10 ⁻¹	2,8 x10 ⁻¹	<LD
Acido Acético	94,7	85,2	191	68,5	266	30,0	328	5448	77	2587	98,0	87,0	116	40,0
Metanol	20,0	19,8	<LD	16,9	<LD	22,7	<LD	21,8	12,1	20,0	10,9	10,8	16,12	8,8
2-Butanol	44,0	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Propanol	122	175	78,0	52,0	45	530	<LD	25,0	47,0	38,0	39,0	29,0	49,0	530
Isobutanol	127	60,0	75,0	42,0	11,0	20,0	<LD	42,0	13,0	62,0	19,0	5,0	6,0	530
Butanol	2,7	6,5	1,10	<LD	<LD	1,7	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,4
Alcool Isoamílico	103	378	286	168	59,0	93,0	<LD	152	50,0	171	71,0	21,0	41,0	167
Carbamato de Etila	<LD	1,6x10 ⁻¹	<LD	9,0x10 ⁻²	<LD	5,0x10 ⁻²	<LD	1,5 x10 ⁻¹	<LD	6,0x10 ⁻²	<LD	2,2 x10 ⁻¹	1,5 x10 ⁻¹	<LD
Teor Alcoólico	27,7	39,7	37,7	29,4	20,9	44,16	22,3	18,8	17,8	23,0	21,6	16,4	15,5	31,5

LD = Limite de detecção

As amostras e variáveis que melhor representaram suas respectivas frações (escolhidas por meio da ANOVA, PCA e HCA) foram utilizadas para a construção de um modelo químico que pudesse representar os destilados. A Análise Discriminante Linear (LDA) foi utilizada na construção do modelo, no qual as variáveis, ácido láctico, acetato de etila, teor alcoólico, álcool isoamílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico e ácido palmítico foram utilizadas como padrão de classificação por não apresentarem alta correlação entre si. A validação cruzada de dados foi utilizada para evitar a elaboração de um modelo otimista e, assim, aumentar a sua habilidade de previsão. O modelo de calibração para identificar as frações foi construído com 21 amostras sendo sete delas para cada fração. De acordo com a Tabela 14, o modelo apresentou capacidade de predição eficiente para 90,5% das amostras e foi validado com outras nove frações, todas corretamente previstas.

Em uma etapa posterior, a auto consistência deste modelo foi verificado com treze amostras de cachaças comerciais (não envelhecidas), cujas qualidades sensoriais e químicas foram previamente estabelecidas por um painel treinado de 13 analistas sensoriais e por um grupo de 260 consumidores de cachaça, durante o Concurso da Cachaça realizado no VIII Brazilian Meeting on Chemistry of Food and Beverages (VIII BMCFB - 2010) na cidade de São Carlos, estado de São Paulo. Doze amostras (92,3%) foram corretamente agrupados no cluster referente às amostras das frações de “coração”.

Tabela 14 - Classificação das Frações do destilado de cana de açúcar destiladas em alambiques de cobre, utilizando-se da Analise Discriminante Linear (LDA)

Modelo de classificação			
	Grupo Verdadeiro		
	Cabeça	Coração	Cauda
Numero Total de amostras	7	7	7
Amostras com Classificação Correta	6	7	6
Proporção Individual Correta	0.857	1.0	0.857
Numero de Amostras = 21			
Numero de amostras corretas = 19			
Proporção Correta = 90.5%			
Modelo de Validação (Amostras desconhecidas)			
	Grupo Verdadeiro		
	Cabeça	Coração	Cauda
Numero Total de amostras	3	3	3
Amostras com Classificação Correta	3	3	3
Proporção Individual Correta	1.0	1.0	1.0
Numero de Amostras = 9			
Numero de amostras corretas = 9			
Proporção Correta = 100 %			
Amostras Comerciais (fração “coração”)			
	Grupo Verdadeiro		
	Cabeça	Coração	Cauda
Numero Total de amostras	0	13	0
Amostras com Classificação Correta	0	12	0
Proporção Individual Correta	-	0.923	-
Numero de Amostras = 13			
Numero de amostras corretas = 12			
Proporção Correta = 92.3%			

Para melhor visualizar o ajuste das dos treze amostras comerciais junto as frações do destilado, uma nova PCA foi elaborada utilizando-se dos mesmos descritores químicos utilizados na LDA. Assim, o novo banco de dados foi composto por 11 frações de “cabeças”, 11 de “cauda” e 24 (11 + 13) frações “coração”. Não é demais lembrar que as amostras de cabeça (A31, A29, A22), frações de coração (A31, A29, A34, A09) e cauda frações (A35, A08, A05, A22, A29 e A31), agrupadas de forma errônea muito provavelmente devido a erros de destilação ou de fermentação, foram removidas do conjunto de dados da PCA. Como pode ser observado no gráfico de *Scores* na Figura 24a, três grupos muito bem definidos foram agrupados corretamente considerando as amostras comerciais como frações de “coração”

ideal. Apenas a amostra AA foi erroneamente classificada devido à sua alta concentração de álcool isoamílico (1190 mg L^{-1}). O gráfico de *Loading* da Figura 24b mostra os compostos responsáveis pelo agrupamento das amostras do gráfico de *Scores*.

Tal procedimento permitiu a proposição de um modelo químico,²⁶ que estabelece o intervalo ideal de concentração para cada composto analisado e que pode ser utilizado como referência concebível para a orientação do processo de cortes e, consequentemente, na preparação de um bom processo de destilação. Este modelo foi elaborado, utilizando os resultados analíticos, cujos intervalos de concentrações propostos encontram-se na Tabela 15.

Figura 24 - PCA das amostras das oriundas das frações do destilado de alambique e das amostras comerciais utilizadas no modelo na ADL. [23]

Figura 24a - Gráfico de *Scores*

Figura 24b - Gráfico de *Loading*

Tabela 15 - Intervalo de concentração da composição química (mg L⁻¹) sugerida para as frações do alambique, com base nos valores de mediana

Compostos Orgânicos*	Fração Cabeça		Fração Coração		Fração Cauda	
	Mediana	Intervalo	Mediana	Intervalo	Mediana	Intervalo
Acetato de Etila	422	1080 - 262	63.4	226 - 19	26	80 - 15
Butanoate de Etila	1.14	5.4 - 0.64	<LD ^a	0.61 - <LD ^a	<LD ^a	<LD ^a
Hexanoato de Etila	2.16	7.2 - 1.03	<LD ^a	1.3 - 0.53	<LD ^a	<LD ^a
Lactato de Etila	13.8	22 - 3.8	27.3	226 - 7.2	28.5	270 - 20
Octanoato de Etila	10.9	42 - 0.84	1.4	5.6 - 0.8	<LD ^a	<LD ^a
Nonanoato de Etila	0.15	0.74 - 0.31	<LD ^a	<LD ^a	<LD ^a	<LD ^a
Decanoato de Etila	16.9	46.8 - 3.1	3.2	3.1 - 1.2	<LD ^a	<LD ^a
Octanoat de Isoamila	0.08	0.51 - 0.07	<LD ^a	<LD ^a	<LD ^a	<LD ^a
Dodecanoato de Etila	2.91	7.23 - 1.25	0.79	6.24 - 0.32	<LD ^a	<LD ^a
Ácido Láctico	13.5	63.3 - 1.5	48.3	400 - 2.14	89.5	174 - 25
Ácido Succinico	0.03	0.07 - 0.16	0.08	0.5 - 0.08	0.10	1.67 - 0.05
Ácido Caprico	5.85	54.8 - 1.1	0.09	1.7 - 0.09	<LD ^a	1.1 - 0.3
Ácido Laurico	1.06	8.54 - 0.25	0.15	0.5 - 0.02	0.08	0.08 - 0.06
Ácido Mirístico	0.60	1.3 - 0.30	0.11	0.40 - 0.04	0.10	0.3 - 0.1
Ácido Palmítico	1.97	8.4 - 1.0	0.61	2.7 - 0.03	0.35	0.72 - 0.10
Ácido Citramálico	<LD ^a	0.3 - 0.1	<LD ^a	0.4 - 0.05	0.13	0.75 - 0.13
Ácido Acético	49.0	83 - 35	103	250 - 24	94.7	328 - 69
Metanol	<LD ^a	414 - 5.3	15.6	22 - 3.2	12.1	20 - 8.8
Propanol	232	623 - 142	187	762 - 93	49	530 - 29
Isobutanol	415	554 - 107	182	307 - 50	19	72.6 - 5.3
Butanol	6.63	17.6 - 2.8	3.45	8.9 - 1.87	<LD ^a	3.4 - 0.9
Álcool Isoamílico	1814	2070 - 1174	735	1224 - 394	70.9	168 - 20
Carbamato de Etila (ppb)	30	580 - 65	<LD ^a	75 - 52	<LD ^a	94 - 21
Gradação Alcoólica	52.9	65 - 50	41.3	47.4 - 39	21.6	31- 15.5
Acetilcetona	<LD ^a	0.8 - 0.0	<LD ^a	0.34	<LD ^a	0.04 - 0.0
Formaldehyde	<LD ^a	0.8 - 05	<LD ^a	0.34 - 0.22	0.01	0.02 - 0.004
5-HMF	0.12	0.25 - 0.05	1.21	20.4 - 0.03	0.08	0.5 - 0.01
Acetaldeído	0.08	1.2 - 0.02	0.5	3.6 - 0.05	0.2	0.5 - 0.06
Acroleína	19.3	51 - 9.5	61.8	236 - 0.6	0.01	0.01 - 0.004
Propionaldeído	0.08	0.44 - 0.06	0.04	1.37 - 0.06	0.03	0.05 - 0.006
Butiral/Isobutiraldeído	0.19	0.5 - 0.03	0.02	0.16 - 0.001	0.03	0.04 - 0.009
Furfuraldeído	0.46	3.43 - 0.16	0.12	4.78 - 0.004	0.01	0.03 - 0.02
Benzaldeído	0.11	1.55 - 0.06	<LD ^a	0.15 - 0.001	<LD ^a	0.04 - 0.01
Valeraldeído	0.4	1.25 - 0.1	1.72	8.6 - 0.04	<LD ^a	<LD ^a
Diacetil	0.65	2.64 - 0.2	<LD ^a	5.75 - 0.09	0.01	0.26 - 0.001

* Compostos selecionados de acordo com o gráfico de ACP e o Modelo gerado pelo LDA. Na fração coração estão incluídos os dados das amostras comerciais.

7 DISTINÇÃO DE AGUARDENTES DE CANA DE AÇÚCAR EM FUNÇÃO DE SUA ORIGEM GEOGRÁFICA

7.1 Introdução

A atribuição da origem geográfica a bebidas e a alimentos em geral tem se tornado alvo constante de pesquisas científicas, visando garantir a autenticidade, a rastreabilidade e, conseqüentemente, a atribuição da qualidade do produto a ser consumido.⁹⁵ No caso da aguardente de cana de açúcar, sua identificação em função de sua origem geográfica tem sido feita por meio de declarações de associações de produtores e ou pelo Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), utilizando a aplicação dos Selos de Identificação Geográfica no rótulo das garrafas.⁹⁶ Entretanto, não há a constatação de nenhum embasamento científico na adoção deste tipo de critério de identificação.

Para o caso dos vinhos, a literatura que trata da questão da determinação da região geográfica da bebida, por meio de análise de sua composição química e análise isotópica, encontra-se bem estruturada.⁹⁷⁻¹⁰⁵ As mais diversas metodologias analíticas (língua eletrônica, nariz eletrônico, cromatografia líquida e gasosa, espectrômetro de massa e ressonância magnética nuclear), aliada ao uso de ferramentas de análise multivariada, têm sido utilizadas com sucesso para este fim.⁹⁷⁻¹⁰⁵ Acredita-se que o fato de a bebida não ser destilada, permite aos métodos em questão a análise dos compostos responsáveis pela informação territorial de onde a uva foi plantada, também chamada de “*terroir*”.⁹⁷⁻¹⁰⁵

Entretanto, ainda é escasso o número de trabalhos que têm objetivo de se determinar a origem geográfica de bebidas alcoólicas destiladas por meio de sua análise química. Acredita-se que tal escassez existe em função da descaracterização parcial da bebida, com relação a seu “*terroir*” durante a etapa de destilação. No entanto, alguns trabalhos têm sido publicados,

mostrando ser possível a sua identificação. Ceballos-Magaña, et. al., 2011, [106] identificaram tequilas produzidas em três regiões (Guadalajara, Tequila e Amatitlan) do Estado de Jalisco, no México, por meio da avaliação do perfil mineral (Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Sr, e Zn) dos destilados. Segundo o autor, as concentrações de cálcio (Ca), magnésio (Mg) e sódio (Na) encontradas são devidas à água utilizada no processo de diluição do destilado. A concentração de enxofre é devida à própria planta agave, utilizada como matéria prima ou pelo SO₂ utilizado durante o preparo do tonel de madeira, no qual a bebida foi envelhecida. Já os teores zinco (Zn) e cobre (Cu) são oriundos do equipamento utilizado durante a destilação. S. García-Martín, et al., 2010 [107] utilizaram a composição volátil (alcoóis, ésteres, aldeídos e terpenos) dos destilados de bagaço de uva (*orujo*) produzidos em três diferentes regiões da Espanha. Miyashita, et al., 1989, [108] observaram diferenças no perfil químico de compostos responsáveis pelo aroma entre destilados (*brandies*) oriundos da França e da Alemanha, utilizando o método de ortogonalização de Gram-Schmidt.

O pequeno número de artigos encontrados na literatura mostra claramente que a proposta de classificar os destilados quanto à sua origem geográfica não é uma tarefa fácil. Isso se torna ainda mais evidente para o caso das cachaças, pois existem várias formas para produzi-las, aumentando, assim, as chances de sua descaracterização com relação aos marcadores químicos capazes de identificar a região onde a mesma foi produzida.

Fernandes, et al., 2005 [109] tentaram correlacionar o perfil mineral dos destilados adquiridos em 15 Estados brasileiros. Entretanto, observou-se uma tendência de agrupamento apenas quando as amostras foram divididas entre as regiões nordeste, central e sul do Brasil e não entre seus respectivos estados produtores. Reche, 2005, [110] também observou uma tendência no agrupamento das aguardentes produzidas em diferentes regiões do Estado de São Paulo. Apesar desta tendência, não foi possível correlacionar as 103 amostras de aguardentes coletadas diretamente dos produtores com as regiões geográficas onde as amostras foram

produzidas. Granato, D., et. al., 2014 [111] tentou identificar as amostras de aguardentes oriundas de São Paulo (SP), Mato Grosso (MG), Pernambuco (PE), Ceara (CE) e Minas Gerais (MG), de acordo com as concentrações de benzo[a]pireno, graduação alcoólica, metanol, acetaldeído, propanol, isobutanol e 2,3-Metil-1-butanol (álcool isoamílico). Obteve-se sucesso no agrupamento das amostras referentes ao Estado de MG e SP. Entretanto, devido ao fato de as amostras terem sido adquiridas junto ao comércio local, não foi possível verificar, por exemplo, se fora utilizada cana queimada ou não na fabricação da bebida; se fermento “natural” ou “industrial” fora utilizado na fermentação; como também não foi possível identificar o tipo de destilador utilizado durante a produção das mesmas. Outra questão é o uso de marcadores químicos já característicos de outras etapas de produção de aguardente, como é o caso do benzo[a]pireno, utilizado como o principal marcador do processo de queima da cana, tornando os resultados inconclusivos quando a questão regional é levada em consideração.¹¹¹

Procura-se então, identificar possíveis correlações entre a composição química dos destilados e a região (Estado) na qual os mesmos foram produzidos, utilizando-se de amostras produzidas a partir do mesmo processo.

7.2 - Resultados e discussão

A Figura 25 mostra o perfil quantitativo dos metais (cobre, chumbo e ferro) analisados nas 50 amostras de aguardentes dos Estados de São Paulo (15), Minas Gerais (11), Paraíba (9), Ceara (4) e Rio de Janeiro (11). Os maiores teores de chumbo foram observados nas amostras de Minas Gerais ($23,0 \mu\text{g.L}^{-1}$) e São Paulo ($19,0 \mu\text{g.L}^{-1}$); entretanto, as concentrações encontradas estão bem abaixo do permitido pela lei brasileira ($200 \mu\text{g.L}^{-1}$). As maiores concentrações de cobre foram encontradas nas amostras da Paraíba ($5,2 \text{ mg.L}^{-1}$) e do Ceará ($7,3 \text{ mg.L}^{-1}$). O estado do Ceará apresentou também as maiores concentrações de ferro ($0,9 \text{ mg.L}^{-1}$).

Figura 25 - Perfil quantitativo do cobre e ferro (mg.L^{-1}) e de chumbo ($\mu\text{g.L}^{-1}$), nas 50 amostras de aguardente produzidas nos Estados de SP, MG, RJ, PB e CE.

No que diz respeito à composição orgânica (Figuras 26 e 27), as amostras do RJ e PB apresentaram as maiores concentrações de acetona, acetaldeído e de 5-HMF. As amostras do CE apresentaram as maiores concentrações de carbamato de etila ($257 \mu\text{g.L}^{-1}$), ácido acético (844 mg.L^{-1}), lactato de etila (38 mg.L^{-1}) e álcool isoamílico (510 mg.L^{-1}), com relação aos demais estados, estando as duas primeiras acima do limite estabelecido pela legislação.⁸

Como todas as etapas de produção foram realizadas de forma a permitir uma comparação (fermento natural, alambiques de cobre e armazenada em inox), pode-se propor que a diferença na composição química observada é devida principalmente à região onde o destilado foi produzido. Embora em todos os casos tenham sido utilizadas leveduras naturais durante o processo fermentativo, sabe-se que as linhagens que habitam diferentes regiões apresentam peculiaridades, podendo elas serem as responsáveis pela diferença na composição orgânica observada. Já a diferença dos teores de metais pode ser devida à água de poços artesianos, utilizada durante o processo de produção e que também pode refletir aspectos regionais.

Figura 26 - Concentração de Aldeídos e cetonas (mg/L) das 50 amostras de aguardentes produzidas nos estados de SP, RJ, MG, PB e CE.

Figura 27 - Concentração de Carbamato de Etila, Alcoóis, Acetato e Lactato de Etila, Ácido Acético, e Graduação alcoólica das 50 amostras de aguardentes produzidas nos estados de SP, RJ, MG, PB e CE.

Técnicas quimiométricas foram aplicadas no conjunto de dados da Tabela 16. Por meio da Análise de Componentes Principais, pode ser observado no gráfico de *Scores* (Figura 28a e 28c) um agrupamento das amostras de aguardentes produzidas nos diferentes estados, de acordo com a composição química das mesmas. Nota-se na Figura 28a que existe uma similaridade entre o perfil químico das amostras de aguardentes produzidas nos estados de São Paulo e Minas Gerais e entre as amostras da Paraíba e Rio de Janeiro. Já as amostras do Ceará se agruparam em um grupo bem definido, quando comparado com as demais. A variância total observada na PCA para as sete primeiras componentes principais com valores de peso maiores que 1 foi de 76,7%, sendo as três primeiras componentes principais (PC1 – 29,6%, PC2 – 13,9% e PC3 – 10,6 %).

No gráfico de *Loading* (Figura 28b), é possível observar os compostos responsáveis pelo agrupamento das amostras de aguardentes observado no gráfico de *Scores*. As amostras oriundas do estado de SP e MG foram separadas com base nos seus teores de chumbo, isobutanol, 2-butanol e lactato de etila. As amostras do RJ e PB foram diferenciadas das demais, devido aos seus teores de metanol, propanol, furfuraldeído, acetato de etila, álcool isoamílico, isovaleraldeído, propionaldeído, formaldeído, valeraldeído e acetona. O agrupamento das amostras do CE estão correlacionados com as concentrações de carbamato de etila, ácido acético, ferro e cobre.

Figura 28 - Análise de Componentes Principais de amostras de aguardentes produzidas nos Estados de São Paulo, Minas Gerais , Paraíba, Rio de Janeiro e Ceará.

Figura 28a - Gráfico de *Scores* (2D)

Figura 28b - Gráfico de *Loading*

Figura 28c - Gráfico de *Scores* (3D)

Análise de Componentes Principais (PCA) com o mesmo banco de dados foi então realizada apenas para as amostras oriundas de SP e MG, e posteriormente para as amostras do Rio de Janeiro e Paraíba a fim de verificar se existe a possibilidade de diferenciá-las quando analisadas separadamente. Nota-se nos gráficos de *Scores* das Figuras 29a e 30a a formação de dois clusters cada um composto com as amostras de aguardente oriundas de suas respectivas regiões geográficas, mostrando que é possível diferenciar as amostras oriundas tanto entre SP e MG, dois dos maiores produtores de aguardentes do Brasil, quanto entre RJ e PB.

A variância total observada na PCA para as nove primeiras componentes principais com valores de peso maiores que um foi de 83,4%, sendo as três primeiras componentes principais (PC1 – 16,7%, PC2 – 14,4% e PC3 - 12,9 %) para o caso das amostras de Minas gerais e São Paulo. Já a variância observada para o caso das amostras entre os estados de Rio de Janeiro e Paraíba, as sete primeiras componentes principais com valores de peso maiores que um foi de 88,9%, sendo as três primeiras componentes principais (PC1 – 29,4%, PC2 – 16,3% e PC3 - 12,9 %) cuja variância no gráfico de *Scores* representada pelos.

Figura 29 - Gráfico de *Scores* da Análise de Componentes Principais de amostras de aguardentes produzidas nos Estados de São Paulo e Minas Gerais.

Figura 29a - Gráfico de *Scores* (2D)

Figura 29b - Gráfico de *Loading*

Figura 29c. Gráfico de *Scores* (3D)

Figura 30b - Gráfico de *Loading*

Figura 30c - Gráfico de *Scores* (3D)

Tabela 16 - Perfil quantitativo da composição química das amostras produzidas nos estados de SP, MG, RJ, PB e CE.

Estado	MG	MG	MG	MG	MG	MG	MG	MG	MG	MG	MG	SP	SP	SP	SP	SP	SP	SP	SP	SP	SP	SP	SP	SP	SP	SP
Acetona	0,15	0,16	0,23	0,19	0,22	0,16	0,14	0,23	0,14	0,26	0,15	0,16	0,15	0,21	0,20	0,24	0,16	0,19	0,20	0,18	0,18	0,14	0,18	0,16	0,14	<LD
Formaldeído	0,11	0,10	0,06	0,08	0,11	0,08	0,05	0,04	0,06	0,05	0,11	0,04	0,05	0,05	0,05	<LD	0,07	0,21	0,05	0,06	0,05	0,06	0,03	0,04	0,03	0,07
5-HMF	0,12	0,15	0,59	<LD	0,99	<LD	0,10	0,17	0,28	0,39	0,12	0,21	0,14	0,34	0,51	<LD	<LD	0,15	0,24	<LD	0,04	<LD	0,24	<LD	0,17	<LD
Acetaldeído	7,44	6,03	4,70	10,78	4,44	4,76	5,20	5,96	6,60	7,69	7,44	6,70	3,47	6,39	8,29	2,26	3,24	5,90	11,95	7,37	5,97	4,00	6,76	1,67	12,96	3,64
Propionaldeído	<LD	0,03	<LD	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	<LD	0,01	0,01	<LD	0,02	<LD	0,02	0,02	<LD	0,05	<LD	0,02	0,03	0,02	0,03	<LD
Butil isobutiral	0,13	0,11	0,05	0,16	0,09	0,11	0,12	0,14	0,12	0,14	0,13	0,15	0,18	0,09	0,02	0,97	0,10	0,10	0,10	0,06	<LD	0,07	0,12	<LD	0,08	0,27
Furfuraldeído	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,06	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Diacetil	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02	0,15	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,11	0,78	0,04	<LD	<LD	<LD	0,30
Isovaleraldeído	0,04	<LD	<LD	0,10	<LD	0,03	<LD	0,04	<LD	0,04	0,04	0,03	0,04	<LD	<LD	0,31	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,04	<LD	<LD	<LD
Valeraldeído	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD	0,01	0,03	<LD	<LD	<LD	<LD	0,06	<LD	<LD	<LD
Cu (mg/L)	0,19	0,14	1,66	0,10	6,59	3,52	3,48	0,27	2,34	0,46	0,19	0,81	1,78	1,51	4,17	0,64	3,26	4,74	4,67	0,01	3,56	1,25	6,31	0,38	<LD	0,69
Fe (mg/L)	0,01	0,03	0,06	<LD	0,01	0,32	0,50	0,09	0,24	0,23	0,01	0,01	0,06	0,10	<LD	0,10	<LD	0,03	<LD	0,12	0,07	0,15	0,05	0,03	0,10	0,25
Pb (µg/L)	0,80	2,5	14,2	0,0	43,9	45,9	39,7	8,0	70,9	28,1	0,8	10,7	54,9	2,7	24,6	73,4	16,3	1,6	61,2	0,0	1,7	9,0	4,3	6,1	<LD	14,6
Carbamato de Etila (µg/L)	49,0	50,0	52,0	105,0	257,0	94,0	42,0	LD	49,0	99,0	49,0	99,0	118,0	143,0	121,0	0,0	70,0	81,0	450,0	62,0	432,0	77,0	57,0	49,0	45,0	93,0
Acetato de Etila	26,7	73,3	147,0	39,4	15,8	89,6	57,5	28,5	29,2	107,0	26,7	27,0	22,0	9,3	48,2	25,0	22,9	33,2	60,6	32,2	10,1	18,3	36,1	3,0	27,0	7,2
Metanol	2,68	3,00	1,46	<LD	1,95	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,68	<LD	1,83	3,61	1,42	3,51	<LD	3,00	4,14	14,30	9,26	<LD	2,30	5,54	5,34	3,43
2-butanol	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	42,80	20,80	<LD	<LD	<LD	<LD	35,4
Propanol	122	34,7	36,2	34,5	51,5	20,0	33,6	162	71,9	129	122	14	23	105	66	103	29	48	53	175	50	38	26	47	17	47
Isobutanol	184	65,8	34,9	71,8	37,3	36,0	39,7	127,0	45,0	107,0	184,0	11,6	36,5	51,0	40,0	129,0	59,4	61,7	132,0	95,4	43,1	38,4	34,5	33,4	4,0	30,7
Isoamílico	187	109	99	190	98	68	144	342	118	258	187	45	81	245	102	402	157	177	148	245	255	108	105	114	11,0	81
Lactato de Etila	51,6	10,6	38,5	2,5	4,1	16,8	23,7	135,0	32,1	6,1	51,6	270,0	16,6	15,4	5,4	27,0	2,1	12,6	8,2	LD	LD	2,8	38,4	LD	LD	LD
Acido Acético	44,5	31,9	151,0	17,3	2,1	45,8	55,3	17,6	75,5	169,0	44,5	8,3	13,8	7,9	62,7	46,2	14,3	10,9	80,6	3,8	23,8	0,0	56,6	32,0	24,2	2,9
Soma Alcoois	493	209	170	296	186	124	217	631	235	494	493	70	140	401	208	634	245	287	333	515	348	185	166	194	32	159
Teor Alcoólico (%)	43,9	40,0	41,8	35,6	39,8	39,8	40,9	39,0	38,2	39,1	43,9	43,0	44,3	41,2	40,1	36,6	43,1	43,4	38,0	38,3	39,1	39,3	42,0	38,7	45,8	39,7

Tabela 16 - Continuação

Estado	RJ	RJ	RJ	RJ	RJ	RJ	RJ	RJ	RJ	RJ	RJ	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	PB	CE	CE	CE	CE
Acetona	0,80	0,94	1,1	2,0	<LD	<LD	1,1	1,4	0	1,14	0,78	1,02	1,25	1,27	0,61	0,67	0,71	0,92	0,69	0,89	0,49	0,34	0,42	0,46
Formaldeído	0,24	0,2	0,28	0,16	0,39	0,21	0,2	0,4	0,18	0,19	0,23	0,27	0,36	0,45	0,25	0,13	0,16	0,27	0,2	0,26	0,18	0,2	0,19	0,18
5-HMF	2,16	0,84	3,7	0,88	0,79	0,51	0,68	6,16	0,68	3,32	4,27	1,39	3,55	4,71	0,8	5,84	5,97	3,71	5,27	3,9	0,56	0,72	0,64	0,6
Acetaldeído	24,8	19,8	19,7	15,1	69,8	18,9	12,3	26,0	2,72	33,0	20,8	20,2	70,9	59,8	7,0	32,7	36,7	37,9	34,7	37,5	8,89	1,64	5,27	7,08
Propionaldeído	0,29	0,26	0,16	0,1	0,38	0,26	0,26	0,08	0,69	0,39	0,15	0,44	0,43	0,25	0,33	0,15	0,19	0,3	0,22	0,29	<LD	<LD	<LD	<LD
Butil isobutiral	0,18	0,12	0,19	0,1	0,10	0,11	0,25	0,18	0,44	0,12	0,13	0,11	0,24	0,18	0,08	0,12	0,15	0,15	0,13	0,15	<LD	<LD	<LD	<LD
Furfuraldeído	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,18	0,32	0,18	0,17	4,93	0,21	1	0,2	0,9	0,43	<LD	0,22	0,32
Diacetil	0,07	<LD	0,06	0,22	<LD	0,14	0,18	<LD	<LD	<LD	<LD	0,16	0,16	0,16	0,15	LD	0,16	0,13	0,15	0,13	<LD	<LD	<LD	<LD
Isovaleraldeído	0,06	0,06	0,04	0	0,13	0,13	<LD	<LD	<LD	0,13	0,13	LD	0,13	0,13	LD	0,13	0,13	0,08	0,13	0,09	<LD	<LD	<LD	<LD
Valeraldeído	0,06	0,06	0,04	0	0,13	0,13	<LD	<LD	<LD	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	LD	0,13	0,13	0,11	0,13	0,11	0,13	<LD	0,06	0,09
Cu (mg/L)	1,69	1,5	1,31	0,55	1,86	2,98	2,41	0,38	3,2	1,01	1,15	1,85	9,68	12,86	4,68	1,82	2,12	5,5	3,4	5,24	7,23	7,48	7,35	7,29
Fe (mg/L)	0,28	0,26	0,29	0,36	0,27	0,16	0,26	0,23	0,17	0,41	0,39	0,56	0,23	0,25	0,56	0,11	0,3	0,34	0,27	0,33	1,49	0,21	0,85	1,17
Pb (µg/L)	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,08	0,03	0,04	0,02	0,05	0,03	0,04	1,12	0,18	0,04	0,03	0,02	0,24	0,03	0,21	0,06	0,07	0,06	0,06
Carbamato (µg/L)	56,5	38,6	34,3	163	50,2	35,6	41,6	28,8	32,9	67,4	32,6	40,6	50,7	99,2	21,6	42,1	32,2	47,7	37,2	46,4	290	214	252	271
Acetato de Etila	56,1	39,8	34,4	39,3	192,5	40,3	25,1	24,8	8,4	65,3	53,3	181,6	122,9	106	47,7	52,3	6,5	86,1	50	81,6	86,1	47,3	66,7	76,4
Metanol	3,04	2,81	3,58	1,47	0,92	4,64	4,15	5,34	0,9	5,66	1,25	2,66	7,56	4,83	4,52	2,26	2,43	4,04	3,47	3,97	1,83	1,44	1,63	1,73
2-butanol	1,41	0,03	0,04	11,04	0,02	0,04	0,04	0,04	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Propanol	121	95	169	184	72,0	95,0	124	287	54,0	58,0	96,0	60,0	63,0	96,0	61,0	101	165	91,0	98,0	92,0	68,0	71,0	70,0	69,00
Isobutanol	3,2	2,90,0	3,40	5,80	1,80	2,70	3,10	3,70	2,0	2,60	3,50	2,50	2,80	3,0	2,50	2,90	3,40	2,90	3,0	2,90	3,50	4,10	3,80	3,7
Isoamílico	419	385	336	268	652	582	479	291	188	653	237	395	459	433	385	540	868	513	487	510	176	182	179	177
Lactato de Etila	15,7	9,5	7,3	54,5	0,1	16,2	18,6	0,3	2,40	31,0	2,90	26,7	7,30	11,1	79,3	1,0	5,4	21,8	8,2	20,1	37,1	38,8	38,0	37,6
Acido Acético	36,5	30,2	44,9	25,7	67,9	20	13,6	34,6	7,7	36,3	86,5	258,5	193,3	135,7	185,6	11	44	138	90	132	765	947	856	810
Soma Alcoóis	548	599	512	470	727	684	610	588	245	719	338	460	532	537	453	646	1040	611	592	609	249	259	254	251
Teor Alcoólico (%)	48,7	44,2	42,4	38,5	73,1	41,6	42,7	38,5	63,3	45,6	46,1	44,5	41,0	41,0	37,8	41,0	41,0	41,0	41,0	41,0	43,3	35,1	39,2	41,3

A capacidade preditiva de classificação das amostras de aguardentes dos diferentes estados foi avaliada utilizando KNN, PLS-DA e SIMCA. Na Tabela 17, podem ser observados os resultados obtidos para os respectivos métodos de classificação. Nas linhas estão as amostras produzidas em seus respectivos estados e nas colunas os estados onde as mesmas foram classificadas de acordo com a predição do método.

Tabela 17 - Classificação das amostras de aguardentes produzidas em diferentes regiões, utilizando-se dos métodos de KNN, PLS-DA e SIMCA.

KNN	Numero Amstras	Pred MG	Pred SP	Pred RJ	Pred PB	Pred CE	
AM MG	11	8	3	0	0	0	
AM SP	15	4	11	0	0	0	
AM RJ	11	0	0	10	1	0	
AM PB	9	0	0	0	9	0	
AM CE	4	0	0	0	0	4	
Numero de Acertos (%) = 84%							
PLS-DA		Pred MG	Pred SP	Pred RJ	Pred PB	Pred CE	Sem Classificação
AM MG	11	0	8	0	0	0	3
AM SP	15	2	10	0	0	0	3
AM RJ	11	0	0	3	1	0	7
AM PB	9	0	0	2	7	0	0
AM CE	4	0	0	0	0	4	0
Numero de Acertos = 64%							
SIMCA		Pred MG	Pred SP	Pred RJ	Pred PB	Pred CE	Sem Classificação
AM MG	11	10	1	0	0	0	0
AM SP	15	0	15	0	0	0	0
AM RJ	11	0	0	11	0	0	0
AM PB	9	0	0	0	9	0	0
AM CE	4	0	0	0	0	4	0
Numero de Acertos = 98%							

Os resultados mostram que o método de KNN previu corretamente o Estado de origem para 84% das amostras. No caso da técnica de PLS-DA, o acerto foi de 64% e o método de classificação SIMCA atingiu 98%.

Na Tabela 18, podemos observar os resultados das distâncias entre as classes, a qual tem o poder de discriminação dos modelos em distinguir as classes. Um valor próximo de zero indica que as duas classes *r* e *q* são praticamente idênticas. Valores maiores que 1,0 indicam diferenças reais. A separação inter-classe melhora à medida que a distância entre as classes aumenta. Nas linhas encontram-se as classes verdadeiras (Estados) e nas colunas o estado no qual o modelo fez a previsão e os sufixos são os números de componentes principais utilizadas na definição do respectivo modelo. Os valores das distancias indicam que existe uma maior similaridade entre as amostras do SP e MG (1,24) e entre as amostras de RJ e PB (8,34) quando comparados aos demais valores de distância entre classes da tabela.

Tabela 18 - Distância entre as classes de amostras produzidas em diferentes estados.

	SP@3	MG@3	RJ@3	PB@3	CE@2
SP	0,00	1,24	588	119	2700
MG	1,24	0,00	516	73,9	2284
RJ	588	516	0,00	8,34	72,2
PB	119	73,9	8,34	0,00	108
CE	2700	2284	72,2	107	0,00

A capacidade preditiva de classificação das amostras de aguardentes produzidas apenas nos estados de SP e MG utilizando-se de KNN, PLS-DA, SIMCA e LDA estão apresentadas na Tabela 19. Os resultados indicam que para o Estado de MG e SP o método de KNN conseguiu atribuir corretamente 80,8% das amostras; o método PLS-DA, 65,4%; o método de SIMCA, 100%. O método de LDA, utilizando-se de validação cruzada e como

descritores as concentrações de cobre, ferro, chumbo, propanol, álcool isoamílico, acetona e isobutanol, foi capaz de prever 76.9% das amostras.

Tabela 19 - Classificação das amostras de aguardentes produzidas nos estados de SP e MG, utilizando-se dos métodos de KNN, PLS-DA, SIMCA e LDA.

KNN		Pred MG	Pred SP	
AM MG	11	8	3	
AM SP	15	2	13	
Numero de Acertos (%) = 80,8%				
PLS-DA		Pred MG	Pred SP	Sem Classificação
AM MG	11	7	4	0
AM SP	15	5	10	0
Numero de Acertos (%) =65,4%				
SIMCA		Pred MG	Pred SP	Sem Classificação
AM MG	11	11	0	0
AM SP	15	0	15	0
Numero de Acertos (%) = 100%				
LDA		Pred MG	Pred SP	
AM MG	11	9	2	
AM SP	15	4	11.9	
Número de Acertos (%) =76,9%				

Pred = Predição das Amostras pelos métodos de classificação.

Os resultados da comparação química entre os destilados são considerados satisfatórios, no que diz respeito à capacidade de preditiva dos métodos de classificação das amostras de acordo com o estado onde ela foi produzida, entretanto, vale salientar que os dados aqui obtidos podem ser utilizados como “prova de conceito”, onde os padrões analíticos e de produção devem ser analisados em cada safra. Some-se a isso a necessidade de se aumentar o número de amostras e de potenciais marcadores químicos do processo regional de produção de aguardente. ¹¹²⁻¹¹³

8 CORRELAÇÃO ENTRE A COMPOSIÇÃO QUÍMICA E AS PROPRIEDADES SENSORIAIS DA AGUARDENTE DE CANA DE AÇUCAR

8.1 Introdução

De acordo com a Agência Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), a Análise Sensorial é a disciplina científica usada para provocar, medir, analisar e interpretar reações às características dos alimentos e materiais como são percebidas pelos sentidos da visão, olfato, gosto, tato e audição (ABNT, 1993). Por meio da análise sensorial pode-se determinar a aceitação e qualidade de alimentos e bebidas.

Embora a avaliação sensorial dos atributos de cachaça não seja requerida pelas leis brasileiras, testes sensoriais em cachaças vêm ganhando importância, tendo como consequência melhorias tanto nos requisitos de qualidade de bebidas quanto para atender as exigências do consumidor.¹¹⁴⁻¹¹⁷

No que diz respeito à produção da aguardente de cana, mesmo que a fermentação e a destilação do caldo de cana venham a ser conduzidas de forma técnica rigorosamente correta, e o destilado apresente as características dentro das especificações legais, sensorialmente pode não corresponder às expectativas, em razão do elevado teor alcoólico e a presença de substâncias de aroma e/ou sabor desagradáveis.¹¹⁸

Tanto a descrição quantitativa quanto a qualitativa dos compostos químicos em aguardentes de cana de açúcar, embora seja reconhecidamente necessária, não têm sido por si só suficientes para descrever a qualidade sensorial de uma bebida. Para se chegar a tal objetivo, requer-se também o conhecimento dos seus atributos sensoriais por parte de um painel de sensorialistas treinados na degustação de cachaças, capazes de determinar se existe ou não a presença de um determinado atributo sensorial na aguardente e se o mesmo contribui de forma positiva, ou não para a qualidade da mesma. No entanto, esta abordagem, além da

difículdade operacional, pode estar sujeita a viés que pode deturpar o resultado final, por esse motivo, intui-se que é necessário um método mais objetivo para essa avaliação.

Sabe-se que as propriedades sensoriais dos destilados estão diretamente correlacionadas com a composição química das bebidas, entretanto, o número de trabalhos voltados ao estudo desta correlação em aguardentes de cana de açúcar, comparado ao que se observa para outros destilados, é pequeno.¹¹⁹⁻¹²⁶ Assim, esta seção tem como objetivo avaliar a correlação entre a composição química da cachaça com a sua avaliação sensorial descritiva, em um grupo de amostras de aguardentes cuja qualidade sensorial foi estabelecida por meio de uma análise sensorial hedônica.

8.2 Resultados e Discussão

Todos os dados analíticos obtidos a partir das análises de 13 atributos sensoriais, 33 compostos orgânicos e três íons metálicos para as 28 amostras de cachaça (15 envelhecidas e 13 não envelhecidas) estão apresentados nas Tabelas 20 e 21, respectivamente.

Em geral, o metanol e os alcoóis superiores seguidos pelo ácido acético, o ácido láctico, acetato de etilo e o lactato de etila apresentaram as maiores concentrações do que outros analitos nas amostras cachaças. Alcoóis superiores são importantes contribuintes do aroma dos destilados e são formados por meio do metabolismo dos aminoácidos durante o processo fermentativo.¹ As maiores concentrações de álcool isoamílico (709 mg L^{-1}), isobutanol (198 mg L^{-1}), metanol ($33,6 \text{ mg L}^{-1}$), 1-butanol ($3,44 \text{ mg L}^{-1}$) e 2-butanol ($13,9 \text{ mg L}^{-1}$) foram encontrados em amostras envelhecidas, enquanto que 1-hexanol ($5,46 \text{ mg L}^{-1}$) e propanol (182 mg L^{-1}) predominaram na aguardentes não envelhecidas. Propanol tem um aroma agradável, com um odor adocicado, mas em maiores concentrações poderá agregar notas de solventes ao destilado, o qual pode mascarar as notas positivas da bebida.¹²⁷

Em aguardentes, acetaldeído (176 mg L^{-1}) predomina entre aldeídos, seguido de formaldeído ($6,50 \text{ mg L}^{-1}$) e benzaldeído ($4,35 \text{ mg L}^{-1}$). As concentrações de acetaldeído em cachaças envelhecidas podem ser explicadas como uma consequência da oxidação química do etanol. Já as maiores concentrações de ácido acético (367 mg L^{-1}) foram encontradas nas amostras de cachaças envelhecidas, muito provavelmente em consequência da oxidação do acetaldeído durante o processo de envelhecimento da cachaça em barris de madeira.^{128,129}

A desidratação de hexoses gera 5-hydroxymethyl-furfural (5-HMF), mais abundante em cachaças envelhecidas ($2,65 \text{ mg L}^{-1}$). Não é um produto de fermentação, aparecendo no destilado como consequência do aquecimento não uniforme do aparelho de destilação.¹³⁰

A concentração de acroleína, a qual pode ser produzida por meio da fermentação, destilação e envelhecimento, predominou em cachaças envelhecidas ($1,44 \times 10^{-1} \text{ mg L}^{-1}$) e está associada a sabor de picante.¹³¹

Como o esperado, o acetato de etila é o éster presente em maiores concentrações nas aguardentes (366 mg L^{-1}), seguido de lactato de etila ($42,8 \text{ mg L}^{-1}$) oriundos do processo de esterificação dos principais ácidos presentes no destilado (ácido acético e ácido láctico).^{22,34}

Dimetilsulfeto, um produto de degradação de aminoácidos contendo enxofre, é o principal componente sulfurado volátil presente nas aguardentes e exibe uma forte influência negativa sobre a qualidade sensorial da bebida.³⁶ Encontra-se em maiores concentrações em cachaças não envelhecidas ($2,73 \text{ mg L}^{-1}$) quando comparada com aguardentes envelhecidas ($7,0 \times 10^{-2} \text{ mg L}^{-1}$), o que pode ser parcialmente explicado pela alta volatilidade DMS ($P_e = 38^\circ\text{C}$), levando à diminuição de sua concentração durante o processo de envelhecimento.³⁶

A classificação sensorial das amostras de cachaças foi estabelecida por meio da nota de Índice Hedônico (IH), a qual é adquirida por meio da média dos quesitos, aroma, sabor e aparência gerada pelos consumidores do destilado. Neste caso, apenas as notas de aroma e sabor foram levadas em consideração, uma vez que a aparência não é afetada pelas variáveis

sensoriais descritivas. Como o valor médio da escala hedônica é 4,5, foi assumido foi de maneira arbitrária que o valor de IH igual a 6 seria o parâmetro de referência para estabelecer a qualidade sensorial de uma boa e de uma má aguardente de cana de açúcar. Assim, as amostras cujas notas de IH foram menores que seis foram consideradas com baixa qualidade e as com IH maiores que seis, de alta qualidade sensorial.

De acordo com a análise de variância, diferenças significativas ($p < 0,05$) foram encontradas para a aparência, sabor e aroma nas amostras de aguardente (Tabela 20). Amostras E23 e E28, que foram envelhecidas em barris de carvalho, e exibiram a maior nota de índice hedônico (IH = 6,6). O pior desempenho foi observado para a amostra D8 (HI = 4,8), que foi armazenada em um recipiente de aço inoxidável. Em geral, e conforme o esperado, as aguardentes envelhecidas apresentaram as melhores avaliações hedônicas.^{15,41}

O primeiro objetivo foi observar a correlação entre as amostras de cachaça e o perfil sensorial descritivo de cada uma delas com a qualidade atribuída pelos consumidores para as mesmas. Os resultados da avaliação da análise sensorial descritiva e hedônica, podem ser observados na Tabela 20. A análise de variância (ANOVA) determinou que os descritores com diferença significativa ($p < 0.05$) foram queimação, floral, especiarias, madeira, vegetal, químico/bioquímico, amargor, avaliação do odor global positiva e negativa.

Análise de Componentes Principais foi aplicada ao conjunto de dados da Tabela 20. No gráfico de *Scores* da Figura 31a pode-se observar a formação de dois grupos de amostras de acordo com o valor de IH das mesmas. A soma das três primeiras componentes principais PC1 (37.4%), PC2 (22.2%) e PC3 (12.6%) representa 72.2% da variância total dos dados analíticos. A primeira componente (PC1) no gráfico de *Loading* da Figura 31b mostra que as amostras melhores classificadas pelos consumidores (HI>6) possuem as maiores notas para os descritores global positivo, picante, queimado, amadeirado, frutado e floral, enquanto que os descritores bioquímico/químico, amargor e vegetal contribuem com a dispersão das amostras na segunda componente principal (PC2).

Tabela 20 - Teste F, Valores dos dados da análise sensorial hedônica e descritiva.

Amostra	Valor Teste F	Mediana (HI < 6)	Media (HI > 6)	Mediana (HI < 6)	Media (HI > 6)	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D11	D12	E1	E7	E8	E24	E18	E22	E10	E11	E13	E14	E15	E6	E21	E23	E28	E29	E31	E3	E4
Índice Hedônico		5,4	6,3	5,3	6,3	5.3	5.3	5.7	5.0	5.8	4.8	5.1	5.2	5.4	5.9	5.4	5.8	5.3	5.1	5.6	6.4	6.1	6.4	6.5	6.2	6.1	6.3	6.6	6.6	6.2	6.3	6.2	6.0
Queimação	24	4,5	5,0	4,5	4,9	3.25	3.75	4.5	4.17	4.83	4.17	4.67	6.25	4.83	4.92	3.92	3.5	5.58	4.75	4.17	6.33	4.83	5.25	6.25	6.33	3.83	5.5	3.92	4.83	4.25	3.42	4.92	5.58
Doçura	19	3,8	4,2	3,8	4,1	3.77	3.42	3.92	4.17	4	3.17	3.75	4.25	3.92	3.92	3.83	3.75	3.42	3.58	4.25	3.83	3.5	4.58	4.83	4.08	4.0	4.0	4.58	4.0	4.92	4.33	4.17	4.0
Amargor	26	3,0	2,9	3,0	2,9	2.33	2.67	3.25	3.08	2.75	3.17	4.08	3.17	3.5	3.0	2.75	2.17	3.42	2.67	2.83	3.33	3.33	2.58	2.08	3.67	2.67	2.58	2.92	3.0	2.67	3.58	2.25	3.17
Floral	22	2,9	4,0	2,4	4,5	2.42	1.83	1.83	2.67	1.33	2.0	3.0	5.67	4.67	5.42	2.33	2.83	3.25	2.08	2.25	5.42	5.0	5.0	5.33	5.08	2.83	2.08	3.42	2.08	2.08	3.67	5.42	4.5
Frutado	23	4,8	5,4	4,8	5,6	4.08	4.25	3.92	5.0	4.0	8.83	3.25	5.25	4.91	5.42	4.75	5.33	3.5	4.17	5.33	5.58	4.83	6.33	5.67	5.25	5.67	5.08	5.58	5.5	4.5	5.75	5.92	5.17
Vegetal	24	2,6	2,9	2,3	2,8	2.0	3.0	2.0	2.17	3.67	1.83	3.25	3.42	3.08	1.83	3.08	2.33	2.33	2.5	2.33	3.0	3.33	2.75	2.67	3.0	2.17	3.17	3.83	2.67	2.75	2.67	2.33	2.92
Especiaria	14	2,6	4,0	2,5	4,2	1.75	2.17	1.5	1.83	2.25	2.0	3.33	2.83	3.58	3.58	3.08	2.33	2.5	2.83	3.5	4.92	4.17	4.92	3.67	4.42	3.0	2.67	3.5	4.58	3.17	5.25	2.92	4.17
Madeira	13	2,7	5,2	3,1	5,4	0.42	0.67	0.83	0.92	3.08	1.08	3.08	2.5	3.75	5.0	3.67	3.75	3.67	4.67	3.67	5.42	5.08	5.17	5.5	6.58	3.83	4.83	4.92	5.58	3.25	5.92	5.92	5.83
Bioquímico/ Químico	26	1,4	1,3	1,8	1,5	1.0	1.75	0.25	0.75	0.75	1.83	2.42	2.5	1.92	1.83	1.0	0.33	1.75	1.25	1.75	1.83	1.5	1.5	1.25	2.25	0.41	1.0	1.75	0.33	0.58	1.58	1.33	2.08
Odor Global Positivo	12	5,4	6,6	5,3	6,6	5.08	5.08	5.75	5.17	5.33	4.5	4.5	5.67	5.33	5.92	6.08	6.5	5.0	6.08	5.75	6.5	6.5	7.25	7.33	6.75	6.58	6.5	6.42	6.92	5.92	6.58	7.17	5.58
Odor Global Negativo	25	3,0	2,6	3,1	2,3	3.0	4.17	1.5	1.75	1.58	3.5	4.58	3.08	3.5	3.92	2.33	1.92	2.75	3.33	3.42	3.0	3.17	1.92	2.33	3.75	1.75	2.42	3.17	2.25	2.33	2.33	2.33	3.42
Aparência	8	6,1	6,9	6,0	6,9	6.5	6.1	5.9	5.7	6.2	5.9	6	5.8	5.7	6.7	6.3	6.4	5.9	5.6	6.1	7.2	7.1	7.1	6.8	6.9	6.5	6.6	7.0	7.1	6.7	6.7	6.9	6.5
Sabor	9	5,4	6,3	5,4	6,3	5.0	5.4	5.9	5.2	5.8	4.6	5.1	5.3	5.3	6	5.5	5.8	5.5	4.9	5.5	6.3	5.8	6.4	6.6	6.2	6.0	6.2	6.5	6.8	6	6.5	6.1	6.3
Aroma	10	4,7	5,8	4,5	5,8	4.5	4.3	5.4	4.3	5.5	3.8	4.4	4.4	5.1	5.1	4.5	5.2	4.5	4.8	5.3	5.6	5.5	5.8	6.2	5.7	5.8	6.0	6.2	6.0	5.8	5.9	5.7	5.1

Três amostras com notas de $IH < 6$ (D11, D12 and E1) podem ser observadas dentro do grupo referente às amostras com $IH > 6$. Tal comportamento pode ser explicado com base na avaliação sensorial por parte do painel treinado e o painel dos consumidores. No caso das amostras D11 e D12, elas obtiveram notas baixas no quesito aroma dados pelos consumidores, as quais não permitiram que as mesmas tivessem valor de $IH > 6$. Entretanto, o painel treinado atribuiu a estas amostras, boas notas para os descritores frutado e floral (ver a Tabela 20). A amostra E1 apresentou as mesmas características descritivas de uma amostra com $IH > 6$, entretanto a nota dada pelos consumidores foi de 5,90 ou seja, no limiar de classificação de uma cachaça de “boa qualidade”.

Já a inclusão das amostras E6 e E29 (notas de $IH > 6$) foram incluídas no grupo referente às aguardentes com $IH < 6$. Tal observação deve-se a suas baixas notas para os descritores de madeira, floral, queimação e frutado. (Ver a Tabela 20).

Figura 31 - PCA das amostras cachaças com valores de $IH > 6$ (●) e $IH < 6$ (Δ) e os atributos sensoriais descritivos

Figura 31a - Gráfico de Scores. (Δ $IH < 6$; ● $IH > 6$)

Figura 31b. Gráfico de Loading

O segundo passo foi avaliar a distribuição das mesmas amostras levando em consideração o perfil químico das mesmas. Análise de Componentes foi aplicada ao conjunto de dados da Tabela 21. No Gráfico de *Scores* da Figura 32a pode-se observar o agrupamento das amostras em função do perfil químico das mesmas e da qualidade sensorial atribuída pelos consumidores (as amostras com $IH > 6$ e $IH < 6$).

O Gráfico de *Loading* (Figura 32b) ilustra o comportamento dos 31 compostos químicos responsáveis pela distribuição das amostras de aguardentes no Gráfico de *Scores*. O número de variáveis não foi reduzido neste caso, uma vez que o objetivo é de mostrar a correlação da composição química e a qualidade da bebida.

Na PC1 (33.6%) do Gráfico de *Loading* pode ser observado que a graduação alcoólica (v/v(%)), os ácidos (exceto o ácido láctico), os ésteres (exceto o lactato de etila), e os aldeídos (exceto o butiraldeído) foram os compostos mais representativos na definição do grupo correspondente às amostras de cachaça com $IH > 6$. Por outro lado, o ácido láctico, o lactato de

etila, o 2-butanol, o hexanol, o butiraldeído, chumbo e o dimetilsulfeto contribuíram com o agrupamento das amostras com $IH < 6$.

Uma amostra com $IH > 6$ (E29) pode ser observada dentro do grupo referente às amostras com $HI < 6$. Tal comportamento deve-se a sua composição química, a qual apresentou as maiores concentrações de metanol, propanol e hexanol, os quais são característicos de aguardentes com $IH < 6$, além de baixas concentrações de acetaldeído, benzaldeído, formaldeído, propionaldeído, acetona, acetato de etila, butirato de etila e hexanoato de etila, os quais são característicos das amostras de cachaça com $IH > 6$. (Ver Tabela 21)

Tabela 21 - Teste F e Concentração da Composição Química (mg L⁻¹) das amostras de aguardentes.

Amostras	Teste F	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D11	D12	E1	E7	E8	E24	E18	E22	E10	E11	E13	E14	E15	E6	E21	E23	E28	E29	E31	E3	E4
Classificação		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Índice hedônico		5.3	5.3	5.7	5	5.8	4.8	5.1	5.2	5.4	5.9	5.4	5.8	5.3	5.1	5.6	6.4	6.1	6.4	6.5	6.2	6.1	6.3	6.6	6.6	6.2	6.3	6.2	6
Teor Alcoólico	26	41.3	41.7	41.9	35.4	41.3	40.3	38.7	41	38.7	38.6	41.4	38.7	39.6	45.3	41	42.5	39.2	43.4	40.6	37.4	39.2	40.3	40.5	43.8	36.8	42.1	38.2	38.2
1-butanol	26	10.3	<LD	4.26	4.26	4.64	4.12	4.54	<LD	<LD	<LD	7.3	<LD	4.27	4.43	4.05	<LD	5.14	4.79	<LD	9.0	3.7	4.19	4.23	<LD	<LD	<LD	7.32	4.3
2-butanol	25	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	78.2	269	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	11.6	11.5	6.87	<LD	<LD	<LD	7.95	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Hexanol	23	3.0	9.3	0.6	3.1	5.5	<LD	9.3	4.7	4.1	12.4	6.9	6.5	2.3	6.0	9.8	5.1	3.3	3.7	7.9	2.0	0.73	7.3	2.7	3.2	5.2	18.1	<LD	11.8
Acetaldeído	16	200	123	98.5	100	123	127	101	45.2	89.5	100	168	162	180	143	147	220	154	246	328	439	222	135	154	353	168	208	212	180
Benzaldeído	19	1.89	5.71	8.57	1.72	1.9	2.3	2.1	2.1	3.9	3.72	1.78	1.89	6.26	1.77	3.96	8.61	8.26	7.65	5.84	2.71	5.02	3.1	5.83	3.18	5.02	5.55	5.47	6.75
Butiraldeído	25	<LD	0.456	0.74	0.61	<LD	<LD	<LD	22	4.78	0.25	0.35	0.27	1.34	<LD	0.42	0.26	0.42	0.37	1.33	<LD	0.35	<LD	1.06	0.55	0.61	1.1	0.41	<LD
Formaldeído	19	20.4	1.16	1.21	1.33	3.46	2.9	3.5	1.3	1.5	3.34	3.42	2.25	2.04	6.27	2.74	12	9.3	15.7	7.8	10	4.31	5.49	3.19	16.7	4.73	6.39	14	16.2
Hexanaldeído	21	<LD	<LD	<LD	<LD	0.77	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.19	0.13	0.16	0.24	0.83	0.23	0.37	<LD	0.16	0.09	0.94	0.11	0.31	0.55	0.13
5-HMF	23	1.92	1.08	0.28	0.78	0.109	0.9	1.6	0.5	0.3	1.02	4.5	3.49	4.04	0.81	1.01	0.80	2.84	1.51	3.55	7.48	19.4	2.1	4.17	2.78	1.48	0.82	2.43	2.4
Propionaldeído	25	0.07	0.045	<LD	0.06	0.1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.15	0.09	0.23	0.16	1.35	0.16	0.72	0.37	0.09	0.58	0.11	0.92	<LD	<LD	<LD	<LD	0.65	0.39
Acetona	19	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	6.50	<LD	6.40	<LD	6.40	<LD	<LD	<LD	<LD	6.90	<LD	<LD	<LD	6.70
Acetato de Etila	20	189	161	80.8	68.4	95.5	63.4	513	50.9	99.1	376	164	461	229	171	700	479	248	1160	1330	295	515	486	310	867	92.5	248	323	484
Butirato de Etila	25	<LD	<LD	0.44	<LD	<LD	0.55	0.61	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.61	0.429	1.3	0.52	1.08	<LD	106	<LD	3.2	<LD	<LD	<LD	0.62
Hexanoato de Etila	20	0.634	0.56	0.62	0.58	<LD	1.29	0.76	<LD	<LD	0.61	0.55	0.74	0.87	0.66	0.75	0.83	0.74	1.2	1.25	2.0	0.77	0.95	0.58	1.6	<LD	0.86	1.29	0.93
Lactato de Etila	26	32	75.9	11.6	26.2	41.2	<LD	64.4	32.4	26.4	110	64.4	60.4	21.2	35.7	73.2	44.8	28.6	30	57.3	19.7	16.2	49.3	19.9	18	38.8	120	3.71	96.5
Dimetilsulfeto	24	0.6	4.5	0.23	1.9	1.6	0.42	14	1.13	0.18	0.01	0.04	0.03	0.10	0.59	0.02	0.03	0.07	0.04	0.04	0.05	0.07	0.04	0.08	0.02	0.05	0.04	0.04	0.05
Carbamato de Etila (µg/L)	26	50	70	40	<LD	<LD	200	<LD	<LD	<LD	52.6	56.7	77.5	46	<LD	47.8	136	60.2	87.4	<LD	<LD	78.1	55.6	45.7	49.1	121	84.8	<LD	138
Cobre	26	4.3	0.4	0.4	0.4	1.5	0.4	6.8	0.2	1.2	6.4	0.13	0.13	3.5	1.7	3.5	3.5	1.1	1.6	2.1	0.3	1.7	3.1	3.2	1.7	1.7	1.5	2.3	1.2
Ferro	26	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2.2	<LD	<LD	3.4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2.0	0.1	0.5	<LD	0.3	<LD	0.5	<LD	0.3	0.1	<LD	0.3	3.6
Chumbo	26	0.04	0.02	<LD	0.06	0.03	0.02	0.06	<LD	0.24	0.07	0.01	0.03	<LD	0.04	0.06	0.06	0.02	0.01	0.01	0.09	<LD	0.02	0.02	<LD	<LD	<LD	0.19	0.02
Acido Acético	23	171	136	100	67	129	14.6	1211	86.9	44.4	405	125	127	285	614	646	418	307	775	417	380	268	848	544	759	159	259	370	782
Acido Láctico	22	71.3	883	0.32	596	135	174	332	214	2.14	42.2	13.5	23	15.9	21.4	64.5	37.7	25.1	14.9	41.7	22.9	10.6	34.1	28.8	29.1	43.5	54.8	4.89	24
Acido Glicólico	23	<LD	<LD	<LD	<LD	0.13	<LD	0.16	<LD	<LD	0.01	<LD	<LD	<LD	0.62	0.15	1.16	0.73	6.71	0.37	0.76	0.2	0.39	0.31	0.73	0.6	0.5	<LD	<LD
Acido Pirúvico	25	<LD	<LD	<LD	<LD	0.4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.72	<LD	<LD	<LD	3.91	0.78	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Acido Succínico	23	0.03	<LD	<LD	<LD	0.03	<LD	0.05	0.02	<LD	0.02	<LD	<LD	0.6	0.03	<LD	0.21	0.36	0.18	0.06	0.26	0.05	0.6	0.12	<LD	<LD	<LD	0.14	0.22
Acido Citramálico	20	0.05	<LD	<LD	0.05	<LD	<LD	0.04	0.1	<LD	0.04	<LD	<LD	<LD	0.05	0.06	0.11	<LD	0.29	0.36	0.32	0.06	0.8	<LD	0.33	0.12	0.08	<LD	0.03
Acido Caprico	21	0.11	<LD	<LD	<LD	0.69	0.91	<LD	0.13	<LD	0.96	0.5	0.17	<LD	1.16	0.2	1.06	<LD	4.34	1.31	1.32	1.47	1.05	1.68	0.2	0.182	0.13	0.31	1.31
Acido Laurico	13	0.06	0.15	0.05	0.02	0.48	0.23	0.32	0.09	0.06	0.2	0.14	0.11	0.21	0.44	0.22	0.94	0.88	2.44	0.83	1.2	0.57	0.67	1.09	2.94	0.87	1.01	0.93	0.38
Acido Mirístico	19	0.37	0.11	0.06	0.09	0.11	0.01	0.21	0.28	0.05	0.13	<LD	0.02	0.7	0.42	0.07	1.45	0.8	3.33	0.08	1.34	0.68	0.3	0.41	5.16	0.71	2.33	0.51	0.49
Acido Palmítico	18	0.21	0.73	0.5	0.58	0.17	0.03	0.31	0.16	0.11	0.23	0.1	0.11	0.29	0.52	0.48	1.38	0.3	1.44	0.42	0.74	0.44	0.74	0.87	1.23	0.38	0.39	0.52	0.48

Figura 32 - Análise de Componentes Principais dos dados químicos referentes à qualidade da aguardente.

Figura 32a - Gráfico de Scores (Δ IH < 6; $\bullet$ IH > 6)

Figura 32b - Gráfico de Loading.

Uma redução de variáveis foi realizada considerando os valores de *loading* de cada variável das respectivas componentes principais (PC1 e PC2) da Figura 23. Por meio da eliminação de descritores, os quais fornecem a mesma informação, sete variáveis (ácido láctico, ácido láurico, ácido acético, lactato de etila, dimetilsulfeto, benzaldeído e acetaldeído) foram utilizadas em uma nova Análise de Componentes Principais. Neste contexto pode ser observado no Gráfico de *Scores* da Figura 24a, a mesma tendência de agrupamento, com relação com o Índice hedônico das amostras de aguardente foi observada. Um aumento de 27.1% na variância da Análise de Componentes Principais foi observado nas três primeiras Componentes Principais (PC1 = 35.9%, PC2 = 21.9% e PC3 = 14.6%).

Figura 33 - Análise de Componentes Principais aplicada à um número reduzido de variáveis químicas das amostras de aguardente.

Figura 33a - Gráfico de Scores

Figura 33b - Gráfico de Loading

Comparando as Figuras 22 e 23, observa-se que existe a possibilidade de discriminar as amostras de aguardentes tanto utilizando o perfil sensorial descritivo, quanto a composição química das mesmas. Assim utilizou-se novamente a Análise de Componentes Principais, com o intuito de se observar a correlação entre as variáveis sensoriais descritivas e as variáveis químicas. A mesma tendência de agrupamento das amostras observada anteriormente para os dois casos isolados foi também observada quando combinamos os dois tipos de variáveis (sensorial e químico) na mesma análise (Gráfico de *Scores* – Figura 25a). No Gráfico de *Loading* da Figura 25b observa-se a correlação entre os compostos químicos e as variáveis sensoriais descritivas. Nota-se que o acetaldeído, o hexanaldeído, os ésteres etílicos estão correlacionados com a variável sensorial Frutado e Odores Positivos, enquanto que o isobutanol com o Floral e o ácido acético com a Queimação. Estas correlações estão de acordo com as propriedades sensoriais observadas na literatura para os compostos analisados.

¹³² Os atributos sensoriais Madeira, Amargor e Vegetal não foram correlacionados com a composição química analisada. A variável Bioquímico/químico esta correlacionada com os teores de hexanol, metanol e lactato de etila. Embora a composição química dos terpenos, das

lactonas, dos fenóis, entre outros compostos não tenha sido determinada, os resultados permitem dizer que os descritores aqui avaliados poderiam ser úteis na identificação de uma aguardente de boa qualidade.

Figura 34 - Correlação entre atributos sensoriais e químicos por meio da Análise de Componentes Principais das cachaças com valores de • IH>6 e Δ IH<6.

Figura 34a -Gráfico de *Scores*

Figura 34b - Gráfico de *Loading*

Seguindo este raciocínio, o conjunto de dados analíticos das Tabelas 12 e 13, foi analisado utilizando-se a Análise Discriminante Linear (LDA) com o intuito de criar modelos químicos capazes de identificar a qualidade hedônica das amostras utilizando a composição química das mesmas (**Tabela 14**). Para tanto, o lactato de etila, o dimetilsulfeto, o ácido láctico, o ácido láurico, o ácido citramálico e o ácido glicólico foram utilizados na criação do modelo, por apresentarem além de altos valores de *loading*, uma não colinearidade. O modelo químico com seis compostos foi construído utilizando 28 amostras de aguardente, sendo 16 com $IH < 6$ e outras 12 com $IH > 6$ utilizando a técnica de validação cruzada (“*leave-one-out*”) a fim de evitar modelos de previsão otimistas. Oitenta por cento das amostras foram utilizadas na etapa de calibração e os 20% restantes para a validação do modelo. O modelo criado foi capaz de prever 86,4 e 100% das amostras utilizadas na calibração e validação respectivamente. Nove novas amostras de aguardentes não utilizadas na construção do modelo, mas com as suas respectivas avaliações sensoriais e químicas conhecidas foram

utilizadas para a avaliação da robustez do modelo. Sete destas amostras tiveram seu perfil sensorial hedônico reconhecido corretamente pelo modelo, utilizando os dados químicos das mesmas.

Tabela 22 - Classificação das amostras de aguardentes de acordo com a qualidade hedônicas das mesmas, utilizando Análise Discriminante Linear (LDA)

Construção do Modelo		
	Classificação	
	IH<6	IH>6
Numero de Amostras	13	9
Classificação Correta das Amostras	11	8
Proporção de Amostras Corretas (%)	84.6%	88.9%
Numero Total de Amostras = 22		
Numero Total de amostras corretas = 19		
Proporção de Acerto = 86.4%		
	Validação	
	IH<6	IH>6
Numero de Amostras	3	3
Classificação Correta das Amostras	3	3
Proporção de Amostras Corretas (%)	100%	100%
Numero Total de Amostras = 6		
Numero Total de amostras corretas = 6		
Proporção de Acerto = 100 %		
Teste do Modelo		
	Teste (Amostras Fora do modelo)	
	IH<6	IH>6
Numero de Amostras	3	6
Classificação Correta das Amostras	2	5
Proporção de Amostras Corretas (%)	66.7%	83.3%
Numero Total de Amostras = 9		
Numero Total de amostras corretas = 7		
Proporção de Acerto = 77.8%		
Variáveis: Lactato de Etila, Dimetilsulfeto, Acido Lático, Acido Láurico, Acido Citramálico e Acido Glicólico.		

Os aspectos descritivos da cachaça foram estudados na busca de um melhor entendimento entre as suas características sensoriais e químicas e a suas possíveis correlações. Embora o valor de Índice Hedônico (IH) utilizado para definir a qualidade da aguardente

tenha sido arbitrário, os resultados permitem dizer que existe uma boa correlação entre os descritores sensoriais e químicos. Mesmo considerando-se reduzido o número de compostos químicos analisados e o fato de que um possível sinergismo entre os compostos pode ser responsável por algum atributo sensorial não avaliado no destilado, os resultados fornecem dados interessantes com relação à capacidade de predição do modelo químico gerado por meio de Análise Discriminante Linear, distinguindo cachaças de qualidade, sem a necessidade da presença de um painel de provadores treinados.

Não é demais salientar que, certamente, os estudos sobre a qualidade sensorial da bebida podem ser refinados por um conjunto mais extenso de amostras, provadores treinados e principalmente a inclusão da análise de outros compostos químicos.

9 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

O tratamento quimiométrico dos resultados analíticos para trinta e nove compostos orgânicos confirmou que as frações “cabeça”, “coração” e “cauda”, são quimicamente distintas entre si e o destilado correspondente em coluna, mesmo quando todos foram obtidos a partir de um mesmo vinho. Justifica-se, portanto, com base nestes resultados e em trabalhos anteriores, a inclusão no rótulo do destilado da informação quanto ao processo de destilação. No processo de destilação em alambiques, o carbamato de etila concentra-se preferencialmente na fração “cabeça”. Embora dotado de apenas um prato teórico, devido aos cortes, o produto de alambique (“coração”) apresenta teor de carbamato de etila inferior ao do destilado do mesmo vinho oriundo da destilação em colunas de aço inox.

Quanto ao processo fermentativo, o tratamento quimiométrico dos resultados analíticos (33 compostos orgânicos e 10 metais) confirmou que a composição química do destilado é afetada de acordo com o tipo de processo utilizado durante a fermentação, quando as amostras são destiladas em colunas de aço inox. O modelo químico de classificação elaborado por LDA previu corretamente 80,4% das amostras. Já o modelo elaborado para as amostras de cachaças (fração “coração”) destiladas em alambiques de cobre, apresentaram baixa capacidade de previsão (40,2%), muito provavelmente devido à aplicação do processo de “cortes” durante a destilação.

Responsável pela modificação da composição química do vinho e, portanto do destilado, o tipo de processo fermentativo pode agregar qualidades sensoriais à cachaça. Portanto tal metodologia pode vir a ser utilizada como uma ferramenta de rastreabilidade do processo, servindo de suporte ao consumidor, a fim de garantir a procedência da bebida. Para o aumento da habilidade preditiva do modelo químico elaborado por LDA, a busca de novos

marcadores químicos faz-se necessária, tanto para as amostras destiladas em colunas quanto para as destiladas em alambiques.

O perfil químico quantitativo das frações de “cabeça”, “coração” e “cauda” foi descrito utilizando um volume considerável de dados analíticos. Observou-se que o processo de cortes influencia significativamente nas concentrações dos compostos secundários da cachaça de alambique. A dispersão das amostras observada nas análises de PCA e HCA mostraram que existe certa dificuldade por parte dos produtores, no que diz respeito à padronização e/ou otimização do processo de corte. Os compostos químicos produzidos em excesso durante a etapa de fermentação, como acetato de etila e carbamato de etila, que podem afetar as qualidades sensoriais e químicas da cachaça, podem ser eficientemente controlados pela aplicação corte criterioso entre frações “cabeça” e coração. A maneira equivocada ao se realizar o corte entre as frações de “coração” e “cauda” pode levar a um aumento da acidez no “coração”, afetando negativamente a qualidade da bebida. Para as amostras que exibiram maiores concentrações de ácidos, o corte entre as frações de “coração” e “cauda” poderia ser antecipado.

Os dados de PCA, HCA e LDA aqui descritos, mostraram ser uma ferramenta útil na discriminação das frações do destilado e, portanto, poderia ser utilizado para ajudar na melhoria da qualidade do processo de destilação de alambique.

Nota-se também, que é possível se desenvolver métodos para identificar as cachaças de acordo com a região onde as mesmas foram produzidas. As diferenças observadas nos teores da composição orgânica destes destilados podem estar de alguma forma associada ao tipo de levedura natural presente no ambiente onde foram produzidas, enquanto que a concentração metálica pode estar vinculada à água, utilizada durante o processo. As amostras de SP e MG apresentaram uma similaridade no perfil químico. O mesmo foi observado entre as amostras da PB e do RJ. As amostras do CE apresentaram um perfil químico diferente, o

que facilitou a sua discriminação das demais amostras. Embora semelhante, quando analisados separadamente, as análises de PCA mostraram ser possível a discriminação dos destilados de acordo com o seu perfil químico. Os métodos de classificação utilizados na construção de modelos químicos foram capazes de prever corretamente de forma satisfatória a origem do destilado. Os resultados mostram que o método de KNN previu corretamente o Estado de origem para 84% das amostras. No caso da técnica de PLS-DA, o acerto foi de 64% e o método de classificação SIMCA atingiu 98%.

Os resultados aqui obtidos podem ser utilizados como “prova de conceito” onde os padrões analíticos e de produção devem ser analisados em cada safra. Uma busca por novos marcadores químicos capazes de servirem como referência na identificação das bebidas, no que se refere à identificação regional das mesmas, é o caminho a ser trilhado na busca pela robustez de modelos químicos capazes de tipificar da aguardente de cana de açúcar.

O estudo das correlações entre as análises sensoriais descritivas e hedônicas e a composição química dos destilados leva a uma melhor compreensão de sua identidade. Embora o índice hedônico tenha sido definido de forma arbitrária, os dados de ambas as análises sensoriais e químicas sugerem uma boa correlação entre esses descritores. Mesmo considerando o número limitado de compostos analisados e o fato de que mais do que um composto pode ser responsável por um atributo sensorial, devido ao efeito sinérgico entre os compostos, os resultados fornecem um modelo de predição da qualidade da bebida com base nos seus descritores químicos.

O modelo pode ser refinado aumentando-se o número de amostras, da composição química e também dos provadores treinados. No entanto, a abordagem atual sustenta, sem dúvida, uma alternativa à análise sensorial.

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 CAMERA, M. **Cachaça: prazer brasileiro**. Ed. Mauá. 2004, 144 p.
- 2 DA SILVA, J. M. *Cachaça: o mais brasileiro dos prazeres*. São Paulo: Anhembi Morumbi, 2006. p. 28
- 3 SANTIAGO, R., C., M.O Mito da Cachaça Havana-Anísio Santiago. Belo Horizonte: Cuatiara, 2006. p. 28
- 4 CÂMARA, M. *Cachaças. Bebendo e aprendendo*: guia prático de degustação. Rio de Janeiro: Mauad, 2006. p. 11
- 5 VERARDO, E. **Cachaça. Um produto do agronegócio**. São Paulo: Ferrari e Artes Gráficas, 2006. p. 11
- 6 TRINDADE, A. G. *Cachaça, um amor brasileiro*. São Paulo: Melhoramento, 2006. p. 27
- 7 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.
- 8 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.
- 9 INSTITUTO BRASILEIRO DE CACHAÇA: **Mercado**. Disponível em: < <http://www.ibraccachacas.org> > Acesso em: 21 de outubro de 2014.
- 10 MASSON, J., CARDOSO, M. G., VILELA, F. J., PIMENTEL, F. A., DE MORAIS, A. R., DOS ANJOS, J. P. Parâmetros físico químicos e cromatográficos em aguardentes de aguardentes de cana queimada e não queimada. . **Ciência Agrotécnica**, 31, p. 181–1805, 2007.
- 11 LEÃO, D. A. F. S. **Coopetição: Tipologia e Impactos no desempenho das empresas da indústria de cachaça de alambique do Estado de Minas Gerais**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. 146 p. Recife: 2004.

12 MAIA, A. B. R. A.; CAMPELO, E. A. P. **Tecnologia da Cachaça de Alambique**. Belo Horizonte. SEBRAE/MG; SIND BEBIDAS: 2006.

13 <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONT000fiog1ob502wyiv80z4s473agi63ul.html>>. Acesso em: 21 de outubro de 2014.

14 LIMA, U. A.; **Aguardente**: fabricação em pequenas destilarias, 1ª ed., FEALQ: Piracicaba, 1999.

15 MAIA, A. B. R. A.; **Curso de Destilação da Cachaça**, Vassouras, 2000, cap. 5.

16 MUTTON, M. J. R.; MUTTON, M. A. Aguardente de cana. In: VENTURINI FILHO, W. G. (Ed.). **Bebidas alcoólicas**: ciência e tecnologia. São Paulo: Edgard Blucher, 2010. cap. 12, p. 237-266.

17 BRUNO, Sérgio Nicolau Freire. **Adequação dos processos de destilação e de troca iônica na redução dos teores de carbamato de etila em cachaças produzidas no estado do Rio de Janeiro**. 2006. 238 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Rio de Janeiro, 2006.

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

19 RECHE, R. V.; LEITE-NETO, A. F.; DA SILVA, A. A.; GALINARO, C. A.; DE OSTI, R. Z.; FRANCO, D. W. Influence of type of distillation apparatus on chemical profiles of Brazilian cachaças. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 55, p. 6603-6608, 2007.

20 RECHE, R. V.; FRANCO, D. W. Distinção entre cachaças destiladas em alambiques e em colunas usando quimiometria. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 332-336, 2009.

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 non-burned and burned sugar cane crops. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, 55, 3141-3147, 2007.

22 BETTIN, S. M., & FRANCO, D. W. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em aguardentes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 25, p. 234-238, 2005.

23 GALINARO, C. A.; FRANCO, D. W.; Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) em cachaça, rum, uísque e álcool combustível. **Química Nova**, 32, p. 1447-1451, 2009.

24 DE SOUZA, P. P.; DE OLIVEIRA, L. C. A.; CATHARINO, R. R.; EBERLIN, M. N.; AUGUSTI, D. V. SIEBALD, H. G. L.; AUGUSTI, R.; Brazilian cachaça: “Single shot” typification of fresh alembic and industrial samples via electrospray ionization mass spectrometry fingerprinting **Food Chemistry**, 115, 1064-1068, 2009,

25 PENTEADO, J. C. P.; MASINI, J. C.; Multivariate analysis for the classification differentiation of brazilian sugarcane spirits by analysis of organic and inorganic Compounds. **Analytical Letter**, v. 42, p. 2747- 2757, 2009.

26 SERAFIM, F. A. T.; BUCHVISER, S. F.; GALINARO, C. A.; FRANCO, D. W. Ácidos orgânicos em aguardentes produzidas em alambique e em coluna. **Química Nova**, v.34, p. 28-32, 2011.

27 SERAFIM, F. A. T.; GALINARO, C. A.; DA SILVA, A.; BUCHVISER, S. F.; NASCIMENTO, E. P.; NOVAES, F. ; Franco, D. W. Quantitative chemical profile and multivariate statistical analysis of alembic distilled sugarcane spirit fractions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 1506, 2012.

28 DA 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 of Separation Science**, 32, p. 3681-3691, 2009.

29 DA SILVA, A. A.; DE KEUKELEIRE, D. ; CARDOSO, D. R. ; FRANCO, D. Multivariate analyses of UV-Vis absorption spectral data from cachaça wood extracts: a model to classify aged Brazilian cachaças according to the wood species used. **Analytical Methods** , v. 4, p. 642, 2012.

30 DA SILVA, A. A.; NASCIMENTO, E.S.P.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D.W.; Identificação de extratos etanólicos de madeiras utilizando seu espectro eletrônico de absorção e análise multivariada. **Química Nova**, 35, 3, 563-566, 2012.

31 MARTIN, G. J.; MAZURE, M.; JOUITTEAU, C. Characterization of the geographic origin of Bordeaux wines by a combined use of isotopic and trace element measurements. **Am. J. Enol. & Viticulture**, v. 50, p. 409-417, 1999.

32 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.

- 33 CARDOSO, D. R. ; BETTIN, S. M. ; RECHE, R. V. ; LIMA NETO, B. S. ; FRANCO, D. W. HPLC-DAD analysis of ketones as their 2,4-dinitrophenylhydrazones in Brazilian sugar-cane spirits and rum. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 16, p. 563-573, 2003.
- 34 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, p. 1074-1077, 2002.
- 35 NASCIMENTO, E.S.O; CARDOSO, D.R.; FRANCO, D.W. Quantitative ester analysis in cachaça and distilled spirits by gas chromatography mass spectrometry (GC MS). **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 56, p. 5488–5493, 2008.
- 36 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.
- 37 NASCIMENTO, R ; FRANCO, Douglas Wagner . Mineral Profile of Brazilian Cachaças and Other International Spirits. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 12, p. 17-25, 1999.
- 38 MILLER, J. C.; MILLER, J. N.; Statistics for Analytical Chemistry, 3rd ed.; Ellis Horwoody PTR Prentice Hall: London, UK, 1993, chapter 3.
- 39 BEEBE, K. R.: PELL, R. J.: SEASHOLTZ, M. B.; **Chemometrics: A Practical Guide**, 1^a ed., John Wiley Sons: New York, 1998.
- 40 LYRA, W. S.; SILVA, E.C.; ARAÚJO, M.C.U.; FRAGOSO, W. D. Classificação periódica: Um exemplo didático para ensinar análise de componentes principais. **Química Nova**, 33, p. 1594-1597, 2010.
- 41 JOLIFFE IT, MORGAN BJ: Principal component analysis and exploratory factor analysis. **Stat Methods Med Res**, 1, 69–95, 1992
- 42 COOMANS, D.; KAUFMAN, L.; MASSART, D. L.; optimization by statistical linear discriminant analysis in analytical chemistry. **Analytica Chimica Acta** , 112, p. 97 - 122, 1979.
- 43 INFOMETRIX INC., Pirouette®, Multivariate Data Analysis, Version 4.0, 1990-2007 (Guia do Usuário).

44 MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B.; BUYDENS, L.; DE JONG, S.; LEWI, P. J.; SMEYERS-VERBEKE, J. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B. Elsevier: Amsterdam, 1998

45 SHARAF, M.; ILLMAN, D.; KOWALSKI, B.; Chemometrics. Wiley/Interscience: New York, 1986.

46 BARKER, M.; RAYENS, W.; Partial least squares for discrimination, **Journal of Chemometrics**, 17 , p.166–173, 2003.

47 WOLD, S.; SJOSTROM, M.; ERIKSSON, L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics, **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, 58, p. 109–130, 2001.

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

49 WEAST, R. C.; *Handbook of Chemistry and Physics*, 58th ed., CRC Press: Florida, 1978.

50 LÉAUTÉ, R.; Alembic Distillation. **American Journal Enology Viticulture**, v. 41,p. 90 - .1990.

51 VERDI, A. R.; Dinâmicas e perspectivas do mercado da cachaça. **Informações Econômicas – SP**, v. 36, p. 93 - 98, 2006.

52 **Cartilha da Tributação da Cachaça.**

<[http://bis.sebrae.com.br/GestorRepositorio/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/a3c4c54e9406f026facff74b0a9a04ad/\\$File/4527.pdf](http://bis.sebrae.com.br/GestorRepositorio/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/a3c4c54e9406f026facff74b0a9a04ad/$File/4527.pdf)> Acessado em 22 de outubro de 2014.

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

54 NÓBREGA, I. C. C.; PEREIRA, J. A. P.; PAIVA, J. E.; LACHENMEIER , D. W.; Ethyl carbamate in cachaça (Brazilian sugarcane spirit): Extended survey confirms simple mitigation approaches in pot still distillation. **Food Chemistry**.v, 127, p. 1243 - 1247 , 2011.

55 VICENTE, M.A.; FIETTO, L.G.; CASTRO,I. M.; DOS SANTOS, A.N. G.; COUTRIM, M. X.; BRANDÃO, R. L.; Isolation of *Saccharomyces cerevisiae* strains producing higher levels of flavoring compounds for production of “cachaça” the Brazilian sugarcane spirit. **International Journal of Food Microbiology**. v. 108, p. 51 – 59, 2006.

56 OLIVEIRA, E. S.; ROSA, C. A.; MORGANO, M. A.; SERRA, G. E.; Fermentation characteristics as criteria for selection of cachaça yeast. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**. v. 20, p. 19 – 24, 2004.

57 SCHWAN, R. F.; MENDONCA, A. T.; DA SILVA, JR. J. J.; RODRIGUES, V.; WHEALS, A. E.; Microbiology and physiology of Cachaça (Aguardente) fermentations **Antonie Van Leeuwenhoek**. v. 79, p. 89 - 96, 2001.

58 CLETO, F.V.G.; RAVANELI, G.C.; MUTTON, M. J. R.; Effects of corn meal and sulphuric acid on the production of cachaça. **Ciência e Agrotecnologia**. v. 33, p. 1379 - 1384, 2009.

59 FEDDERN, V.; FURLONG, E. B.; SOARES, L. A. DE S.; Effects of fermentation on the physicochemical and nutritional properties of rice bran. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 800 - 804, 2007.

60 OLIVEIRA V. A.; VICENTE, M. A.; FIETTO, L. G.; CASTRO, I. M.; COUTRIM, M. X.; SCHÜLLER, D.; ALVES, H.; CASAL, M.; SANTOS, J. O.; ARAÚJO, L. D.; DA SILVA, P. H. A; Biochemical and molecular characterization of *saccharomyces cerevisiae* strains obtained from sugar-cane juice fermentations and their impact in cachaça production. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 74, p. 693 – 701, 2008.

61 GOMES, F. C. O.; ARAÚJO, R. A.C.; CISALPINO, P. S.; MOREIRA, E. S. A.; ZANI, C. L.; ROSA, C. A.; Comparison between two selected *saccharomyces cerevisiae* strains as fermentation starters in the production of traditional cachaça **Brazilian archives of biology and technology**, v. 52, p. 449 – 453, 2009.

62 CABRERA, M.J.; MORENO, J.; ORTEGA, J.M.; MEDINA, M.; Formation of Ethanol, Higher Alcohols, Esters, and Terpenes by Five Yeast Strains in Musts from Pedro Ximénez Grapes in Various Degrees of Ripeness. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 39, p. 283-287, 1988.

63 LONGO, E.; VELAZQUES, J. B.; SIEIRO, C.; CANSADO, J.; CALO, P.; VILLA, T. G.; Production of higher alcohols, ethyl acetate, acetaldehyde and other compounds by 14 *Saccharomyces cerevisiae* wine strains isolated from the same region (Salnes, N.W. Spain). **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 8, p. 539-541, 1992.

64 LURTON, L.; SNAKKERS, G.; ROULLAND, C.; GALY, B.; Influence of the fermentation yeast strain on the composition of wine spirits. **Journal of Science Food Agriculture**, v. 67, p. 485 - 491 , 1995.

65 MATEO, J.J.; JIMÉNEZ, M.; HUERTA, T.; PASTOR, A.; Comparison of Volatiles Produced by Four *Saccharomyces cerevisiae* Strains Isolated From Monastrell Musts. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 43, p. 206 - 210, 1992.

66 SUOMALAINEN, H.; LEHTONEN, M. The production of aroma compounds by yeast. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 85, p. 149-156, 1979.

67 ANTONELLI A., ; CASTELLARI, L.; ZAMBONELLI, C.; A.; CARNACINI.; Yeast influence on volatile composition of wines. **Journal Agriculture Food Chemistry** v. 47, p. 1139–1144, 1999.

68 GUTIERREZ, L. E.; Produção de alcoóis superiores por linhagens de *saccharomyces* durante a fermentação alcoólica. **Scientia Agricola**, v. 50, p. 464-472, 1993.

69 REED G, NAGODAWITHANA TW. Technology of yeast usage in winemaking. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 39, p. 83-90, 1988.

70 HEARD GM, FLEET GH. Growth of natural yeast flora during the fermentation of inoculated wines. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 50, p. 727-728, 1985.

71 DE MORA, S. J.; ESCHENBRUCH, R.; KNOWLES, S. J.; SPEDDING, D. J.; The formation of dimethyl sulphide during fermentation using a wine yeast **Food Microbiology**. v. 3, p. 27 – 32, 1986.

72 BROSANAN, J.T.; BROSANAN, M.E., The Sulfur-Containing Amino Acids: An Overview **Journal of Nutrition**, v. 136, p. 1636–1640, 2006.

73 LANDAUD, S.; HELINCK, S.; BONNARME, P. Formation of volatile sulfur compounds and metabolism of methionine and other sulfur compounds in fermented food. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 77, p. 1191–1205, 2008.

74 PIRES, C. V.; OLIVEIRA, M.G.A.; ROSA, J. C.; COSTA, N. M. B. Qualidade nutricional e escore químico de aminoácidos de diferentes fontes proteicas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, p.179-187, 2006.

75 OLIVEIRA. J.E.D.; VANNUCCHI, H. Em The protein requirement of Brazilian rural works studies with a rice and a bean a diet. In: RAND, W.M. Protein energy requirements of developing countries: results of international research. Tokio, United University, p. 98-114, 1983.

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

77 GIUDICI, P.; ZAMBONELLI, C.; KUNKEE, R.E. Increased production of n-propanol in wine by yeast strains having a impaired ability to form hydrogen sulfide. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 44, p.17-21, 1993.

78 CANUTO, M. H. Influência de alguns parâmetros na produção de cachaça: linhagem de levedura, temperatura de fermentação e corte do destilado. Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química. Tese de Doutorado. Belo Horizonte, 2013.

79 DUARTE, W. F.; AMORIM, J. C.; SCHWAN, R. F. The effects of co-culturing non-saccharomyces yeasts with *S. cerevisiae* on the sugar cane spirit (cachaça) fermentation process. **Antonie van Leeuwenhoek**, v. 103, p. 175–194, 2013.

80 GOMES, F. C. O.; SILVA, C. L. C.; VIANNA, C. R.; LACERDA, I. C. A.; BORELLI, B. M.; NUNES, A. C.; FRANCO, G. R.; MOURÃO, M. M.; ROSA, C. A. Identification of lactic acid bacteria associated with traditional cachaça fermentations. **Brazilian Journal of Microbiology**. v. 41, p. 486–92, 2010.

81 APOSTOLOPOULOU, A. A.; FLOUROS, A. I.; DEMERTZIS, P. G.; AKRIDA-DEMERTZI, K. Differences in concentration of principal volatile constituents in traditional Greek distillates **Food Control**, v. 16, p. 157-164, 2005.

82 OSÓRIO, D.; PEREZ-CORREA, J. R.; BIEGLER, L. T.; AGOSIN, E. Wine Distillates: Practical Operating Recipe Formulation for Stills **Journal of Agriculture of Food Chemistry**, v. 53, p. 6326 - , 2005.

83 GARCÍA-LLOBODANIN, L.; ACHAERANDIO, I.; FERRANDO, M.; GÜELL, C.; LÓPEZ, F. Pear distillates from pear juice concentrate: effect of lees in the aromatic composition. **Journal of Agriculture of Food Chemistry**, v. 55, p. 3462 - 3468. 2007,

84 PRADO-RAMÍREZ, R.; GONZÁLES-ALVAREZ, V.; PELAYO-ORTIZ, C.; CASILLAS, N.; ESTARRÓN, M.; GÓMEZ-HERNANDEZ, H. E. The role of distillation on the quality of tequila. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 40, p. 701-708, 2005.

85 SILVA, M. L.; MALCATA, F. X. Z. Effects of time of grape pomace fermentation and distillation cuts on the chemical composition of grape marcs. **Zeitschrift fur Lebensmittel Untersuchung und Forschung A**, v. 208, p. 134–143, 1999.

86 SILVA, M. L.; MACEDO, A. C.; MALCATA, F. X. Steam distilled spirits from fermented grape pomace. **Food Science. Technololy**, v. 6, p. 285 – 300, 2000.

87 CARDEAL, Z. L.; DE SOUZA, P. P.; DA SILVA, M. D. R. G.; MARRIOTT, P. J.; Comprehensive two-dimensional gas chromatography for fingerprint pattern recognition in cachaça production. **Talanta**, v. 74, p. 793-799, 2008.

88 ALCARDE, A. R.; SOUZA, P. A.; BELLUCO, A. E. S. Chemical profile of sugarcane spirits produced by double distillation methodologies in rectifying still. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 32, p. 355-360, 2011.

89 SCANAVINI, H. F. A.; CERIANI, R.; CASSINI, C. E. B.; SOUZA, E. L. R.; FILHO, F. M.; MEIRELLES, A. J. A. Cachaça production in a lab-scale alembic: modeling and computational simulation. **Journal of Food Process Engineering**, v. 33, p. 226 – 252, 2010.

90 WEAST, R. C.; **Handbook of Chemistry and Physics**, 58th ed., CRC Press: Florida, 1978

91 CARDOSO, D. R.; ANDRADE-SOBRINHO, L. G.; LEITE-NETO, A. F.; RECHE, R. V.; ISIQUE, W. D.; FERREIRA, M. M. C.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Comparison between Cachaça and Rum Using Pattern Recognition Methods **Journal of Agriculture Food Chemistry**, v. 52, p. 3429 -3433, 2004.

92 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 Agriculture Food Chemistry**, v. 56, p. 1661-1668, 2008.

93 SKINNER, K. A.; LEATHERS, T. D. Bacterial contaminants of fuel ethanol production. **Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 31, p. 401-408, 2004.

94 NARENDRANATH, N. V.; HYNES, S. H.; THOMAS, K. C.; INGLEDEW, W. M. Effects of Lactobacilli on Yeast-Catalyzed Ethanol Fermentations. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 63, p. 4158 - 4163. 1997.

95 **FOOD TRACEABILITY.**

http://ec.europa.eu/food/food/foodlaw/traceability/factsheet_trace_2007_en.pdf. Acessado em 12 de novembro de 2014

96 **SELO DE IDENTIFICAÇÃO GEOGRÁFICA PARA CACHAÇAS.**

http://www.inpi.gov.br/portal/acessoainformacao/artigo/indicacao_geografica_135169210272
3. Acessado em 12 de novembro de 2014

97 CYNKAR, W.; DAMBERGS, R.; SMITH, P.; COZZOLINO, D. Classification of Tempranillo wines according to geographic origin: Combination of mass spectrometry based electronic nose and chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, v. 660, p. 227–231, 2010.

98 FABANI, M. P.; ARRUA, R. C.; VAZQUEZ, F.; DÍAZ, M. P.; BARONI, M. V.; WUNDERLIN, D. A. Evaluation of elemental profile coupled to chemometrics to assess the geographical origin of Argentinean wines. **Food Chemistry**, v. 119, p. 372–379, 2010.

99 BURATTI, S.; BENEDETTI, S.; SCAMPICCHIO, M.; PANGEROD, E.C. Characterization and classification of Italian Barbera wines by using an electronic nose and an amperometric electronic tongue. **Analytica Chimica Acta**, v. 525, p. 133–139, 2004.

100 URBANO, M.; LUQUE DE CASTRO, M. D.; PÉREZ, P-M.; GARCÍA-OLMO, J.; GÓMEZ-NIETO, M. A. Ultraviolet–visible spectroscopy and pattern recognition methods for differentiation and classification of wines. **Food Chemistry**, v. 97, p. 166–175, 2006.

101 GÓMEZ, M.M.C. ; FELDMANN, I.; JAKUBOWSKI, N. ; ANDERSSON, J.T. Classification of German White Wines with Certified Brand of Origin by Multielement Quantitation and Pattern Recognition Techniques. **Journal of Agriculture Food Chemistry**, v. 52, p. 2962–74, 2004

102 PÉREZ-MAGARIÑO, S.; ORTEGA-HERAS, M.; GONZÁLEZ-SAN JOSÉ, M. L.; BOGER, Z. Comparative study of artificial neural network and multivariate methods to classify Spanish DO rose wines. **Talanta**, v. 62, p. 983–990, 2004.

103 COZZOLINO, D.; SMYTH, H. E.; GISHEN, M. Feasibility Study on the Use of Visible and Near-Infrared Spectroscopy Together with Chemometrics To Discriminate between Commercial White Wines of Different Varietal Origins. **Journal of Agriculture Food Chemistry**, v. 51, p. 7703–7708, 2003

104 ACEVEDO, F. J.; JIMENEZ, J.; MALDONADO, S.; DOMINGUEZ, E.; NARVAEZ, A.; Classification of Wines Produced in Specific Regions by UV–Visible Spectroscopy Combined with Support Vector Machines. **Journal Agriculture Food Chemistry**. v. 55, p. 6842–6849, 2007.

105 GIACCIO, M.; VICENTINI, A.; Determination of the geographical origin of wines by means of the mineral content and the stable isotope ratios: a review. **Journal of commodity science, technology and quality**. v. 47, p. 267-284, 2008.

106 CEBALLOS-MAGAÑA, S. G.; JURADO, J.M.; MUÑIZ-VALENCIA, R.; ALCÁZAR, A.; PABLOS, F.; MARTÍN, M. J. Geographical Authentication of Tequila According to its Mineral Content by Means of Support Vector Machines. **Food Analytical Methods**. v. 5, p. 795-799, 2011.

107 GARCÍA-MARTÍN, S.; HERRERO, C.; PEÑA, R.M.; BARCIELA, J. Solid-phase microextraction gas chromatography–mass spectrometry (HS-SPME-GC–MS) determination of volatile compounds in orujo spirits: Multivariate chemometric characterization. **Food Chemistry**, v. 118, 456–461 2010.

108 MIYASHITA, Y.; ISHIKAWA, M. AND SASAKI, S. Classification of brandies by pattern recognition of chemical data. **Journal of Science Food Agriculture**, v. 49, p. 325-333, 1989.

109 FERNANDES, A.P.; SANTOS, M. C.; LEMOSA, S. G.; FERREIRA, M. M. C.; NOGUEIRA, A. R. A.; NOBREGA, J. A.; Pattern recognition applied to mineral characterization of Brazilian coffees and sugar-cane spirits. **Spectrochimica Acta Part B**. v. 60, p. 717 – 724, 2005.

110 RONI VICENTE RECHE. "**Aspectos da Tipificação da Aguardente**". 2006. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química de São Carlos - USP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. Orientador: Douglas Wagner Franco.

111 GRANATO, D.; OLIVEIRA, C. C.; CARUSO, M. S. F. ; NAGATO , L. A. F.; ALABURDA, J. Feasibility of different chemometric techniques to differentiate commercial Brazilian sugarcane spirits based on chemical markers. **Food Research International**, v. 60, p. 212-217, 2014.

112 OHE, T. H. K.; DA SILVA, A. A.; DA SILVA, R., T.; DE GODOY, F. S.;FRANCO, D. W. A Fluorescence-Based Method for Cyanate Analysis in Ethanol/Water Media: Correlation between Cyanate Presence and Ethyl Carbamate Formation in Sugar Cane Spirit. **Journal of Food Science**, v. 79, p 1959-1955, 2014.

113 STEVENS, D. F.; OUGH, C. S. Ethyl Carbamate Formation: Reaction of Urea and Citrulline with Ethanol in Wine Under Low to Normal Temperature Conditions. **America. Journal of. Enology and Viticulture**, v. 44, p. 309-312, 1993.

114 WILLIAMS, A. A.; Em Distilled Beverage Flavour: Recent Developments; PIGGOTT, J. R.; PATERSON, A., eds.; England: Chichester/Ellis Horwood, 1989, ch. 29.

115 PLUTOWSKA, B.; WARDENCKI, W.; Application of gas chromatography–olfactometry (GC–O) in analysis and quality assessment of alcoholic beverages. **Food Chemistry**, v. 107, 449 – 463, 2008.

116 DE SOUZA, M. D. C. A.; VASQUEZ, P.; DEL MASTRO, L. N.; ACREE, T. E.; LAVIN, E. H.; Characterization of Cachaça and Rum Aroma. *Journal of. Agriculture Food Chemistry*, v. 54, p. 485-488, 2006.

117 BENN, S. M.; PEPPARD, T. L. Characterization of tequila flavor by instrumental and sensory analysis. **Journal of Agriculture Food Chemistry**, 44, p. 557-566, 1996.

118 LIMA, U. de A. Produção nacional de aguardentes e potencialidade dos mercados internos e externo. In: MUTTON, M.J.R., MUTTON, M.A. (Eds.) **Aguardente de cana: produção e qualidade**. Jaboticabal: FUNEP, 1992, p. 54-98.

119 VILANOVA, M.; GENISHEVA, Z.; MASA, A.; OLIVEIRA, J. M. Correlation between volatile composition and sensory properties in Spanish Albariño wines, **Microchemical Journal**, v. 95, p. 240-246, 2010.

120 LEE, K. Y. M.; PATERSON, A.; PIGGOTT, J. R.; RICHARDSON, G. D. Sensory discrimination of blended Scotch whiskies of different product categories. **Food Quality and Preference**, v. 12, p. 109-117, 2001.

121 LILLO, M. P.; LATRILLE, E.; CASAUBON, G.; AGOSIN, E.; BORDEU, E.; MARTIN, N.; Comparison between odour and aroma profiles of Chilean Pisco spirit. **Food Quality and Preference** v. 16, p. 59-70, 2005.

122 FARIA, J. B.; CARDELLO, H. M. A. B.; BOSCOLO, M.; ISIQUE, W. D.; ODELLO, L.; FRANCO, D. W. Evaluation of Brazilian woods as an alternative to oak for cachaças aging. **European Food Research and Technology**, v. 218, p. 83-87, 2003.

123 ISIQUE, W. D.; CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B. Teores de enxofre e aceitabilidade de aguardentes de cana brasileiras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, p. 356-359, 1998.

124 ODELLO, L.; BRACESCHI, G. P.; SEIXAS, F. R. F.; DA SILVA, A. A.; GALINARO, C. A.; FRANCO, D. W. Avaliação Sensorial de Cachaça **Química Nova**, v. 32, p. 1839-1844. 2009.

125 ALCARDE, A. R.; SOUZA, P. A.; BELLUCO, A. E. S. Chemical profile of sugarcane spirits produced by double distillation methodologies in rectifying still. **Ciência e Tecnologia de. Alimentos**, v. 31, p. 355-360, 2011.

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

127 VERSINI, G. In **Les Acquisitions Recentes en Chromatographie du Vin Cours Europeen de Formation Continue**; DONECHE, B.; ed.; Lavoisier Tec & Doc: Paris, France, 1993, ch. 3.

128 COLE, V. C.; NOBLE, A. C. In **Fermented Beverage Production**; Lea, A. G. H.; Piggott, J. R., eds.; Blackie Academic & Professional: London, UK, 2003, ch. 7.

129 SHAO-QUAN, L.; PILONE, G. J. An overview of formation and roles of acetaldehyde in winemaking with emphasis on microbiological implications. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 35, 49 - 61, 2000.

130 MIR, M. V.; LÓPEZ, H.; DE LA SERRANA, G.; MARTÍNEZ, C. L; GRANADOS, J. Q.; The influence of oak on the furanic aldehyde contents of distillates subjected to aging, **Journal of Liquid Chromatography**. v. 14, p. 3615 - 3621, 1991.

131 MILLS, D. E.; BAUGH, W. D.; CONNER, H. A.; Studies on the formation of acrolein in distillery mash **Applied and Environmental Microbiology**, v. 2, p. 9 - 13 , 1954.

132 BURDOCK, G. A.; **Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients**, 4th ed.; CRC Press: Washington, USA, 2002.