

LORENA DE OLIVEIRA SIMÃO MARINHO

**INFLUÊNCIA DO ALAMBIQUE GUILHOTINA EM COMPONENTES
VOLÁTEIS DA CACHAÇA**

**Faculdade de Farmácia da UFMG
Belo Horizonte, MG
2017**

LORENA DE OLIVEIRA SIMÃO MARINHO

**INFLUÊNCIA DO ALAMBIQUE GUILHOTINA EM COMPONENTES
VOLÁTEIS DA CACHAÇA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria Beatriz de Abreu Glória

Faculdade de Farmácia da UFMG

Belo Horizonte, MG

2017

FOLHA DE APROVAÇÃO

“Dedico este trabalho aos meus pais, pelo amor incondicional. Ao meu filho amado Antônio Neto e ao Júnior, pelo amor e apoio durante toda essa caminhada.”

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida e proteção que me permitiram manter firme nessa caminhada.

Aos meus pais, Geraldo e Vera, pelo amor incondicional, carinho, apoio, exemplo e esforço para me proporcionar sempre o melhor.

Ao meu marido Júnior, pelo amor, paciência, conselhos e companheirismo em todos os momentos.

Ao meu “Tutuco”, filho amado, inspiração de todos os dias da minha Vida.

À Vanessa pelo apoio todos os dias, cuidando do meu bem mais precioso, meu filho.

À professora Dr^a Maria Beatriz Abreu Glória por me acolher, pelo apoio em todos os momentos, pelos ensinamentos, pela disponibilidade.

À Dr^a Amazile Biagioni Maia, por todos estes anos de convívio, pelo exemplo pessoal e profissional.

Aos colegas do LABM (Bárbara, Daniela, Shirlei, Thaila, Ludmila, Guilherme, Júnia) e do Laboratório de Bioquímica de Alimentos – LBqA, da Faculdade de Farmácia da UFMG (Elaine, José Maria, Marcus, Gisela, Ednéia, Maria José) pela amizade, pelos conselhos, pela atenção, por compartilharem conhecimentos e alegrias e pelas contribuições no desenvolvimento deste projeto.

Ao meu irmão Victor, aos meus familiares, à minha afilhada Lara, que sempre torceram e acreditaram no meu trabalho.

À banca examinadora, pela disponibilidade e contribuições ao trabalho.

À todos que contribuíram de alguma forma e torceram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	08
LISTA DE FIGURAS.....	09
LISTA DE ABREVIATURAS.....	10
RESUMO.....	11
ABSTRACT.....	12
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	15
2.1. Cenário econômico da cachaça.....	15
2.2. Padrões de identidade e qualidade da cachaça.....	17
2.3. Processo produtivo da cachaça.....	19
2.3.1. Obtenção e preparo da cana-de-açúcar.....	19
2.3.2. Fermentação.....	22
2.3.3. Destilação.....	25
2.3.4. Envelhecimento.....	26
2.4. Compostos voláteis formados durante a produção da cachaça.....	28
2.4.1. Coeficiente de congêneres da cachaça.....	30
2.4.1.1. Acidez volátil.....	30
2.4.1.2. Acetaldeído.....	31
2.4.1.3. Ésteres.....	31
2.4.1.3.1. Acetato de etila.....	32
2.4.1.3.2. Lactato de etila.....	32
2.4.1.4. Álcoois superiores.....	32
2.4.1.5. Furfural e hidroximetilfurfural.....	33
2.4.2. Contaminantes orgânicos.....	33
2.4.2.1. Álcool metílico.....	33
2.4.2.2. Acroleína.....	34
2.4.2.3. Álcoois sec-butílico e n-butílico.....	34
2.4.2.4. Carbamato de etila.....	35
2.5. Qualidade sensorial relacionada a composição volátil da cachaça.....	35
2.6. Melhoria da cachaça em relação aos componentes voláteis.....	37
2.6.1. Bidestilação.....	37
2.6.2. Carvão ativado.....	38
2.6.3. Alambique guilhotina.....	38
3. MATERIAS E MÉTODOS.....	40
3.1. Material.....	40
3.1.1. Amostras.....	40
3.1.2. Reagentes.....	40
3.1.3. Carvão ativado.....	40
3.1.4. Equipamento alambique guilhotina.....	41
3.2. Métodos.....	41
3.2.1. Procedimento de destilação e amostragem.....	41
3.2.2. Métodos analíticos.....	43
3.2.2.1. Teor alcoólico.....	43
3.2.2.2. Acidez volátil.....	43

SUMÁRIO (Continua ...)

3.2.2.3.	Componentes voláteis.....	44
3.2.2.4.	Carbamato de etila.....	45
3.2.3.	Delineamento experimental e tratamento dos resultados.....	46
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1.	Avaliação do desempenho do alambique guilhotina quanto à remoção dos componentes voláteis da cachaça.....	47
4.2.	Avaliação do efeito de diferentes enchimentos na coluna do alambique guilhotina sobre a eficácia do equipamento.....	52
4.3.	Avaliação do efeito da associação do carvão ativado ao enchimento da coluna <i>pall ring</i> sobre a eficácia do equipamento.....	58
5.	CONCLUSÃO.....	63
6.	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS.....	64

LISTA DE TABELAS

1.	Padrão de identidade e qualidade da aguardente de cana e cachaça.....	18
2.	Parâmetros de identidade (legislação) e qualidade sensorial da cachaça.....	19
3.	Bactérias indesejáveis na cana-de-açúcar, efeitos deletérios e procedimentos para evitar a contaminação.....	21
4.	Critérios de denominação da cachaça conforme tempo de envelhecimento.....	27
5.	Características dos materiais utilizados como enchimento da coluna do alambique guilhotina.....	42
6.	Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) dos componentes voláteis analisados por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-FID).....	45
7.	Teores médios e desvio padrão dos componentes do coeficiente de congêneres e dos contaminantes da cachaça controle e da cachaça submetida ao tratamento no alambique guilhotina.....	48
8.	Teores médios e desvio padrão do teor alcoólico, dos componentes dos coeficientes congêneres e contaminantes da fração cabeça da cachaça obtida pelo tratamento no alambique guilhotina.....	49
9.	Teores médios e desvio padrão dos componentes do coeficiente de congêneres e dos contaminantes da cachaça controle e das cachaças submetidas ao tratamento no alambique guilhotina utilizando dois tipos de enchimento de coluna (tubo de aço inoxidável <i>pall ring</i>).....	54
10.	Teores médios e desvio padrão do teor alcoólico, dos componentes dos coeficientes congêneres e contaminantes da fração cabeça da cachaça obtida pelo tratamento no alambique guilhotina utilizando dois tipos de enchimento de coluna (tubo de aço inoxidável <i>pall ring</i>).....	55
11.	Redução percentual média do acetaldeído e acetato de etila da cachaça obtida em tratamento no alambique guilhotina sem enchimento e utilizando dois tipos de enchimentos de coluna (tubo de aço inoxidável <i>pall ring</i>) em relação a cachaça controle.....	58
12.	Teores médios e desvio padrão do teor alcoólico, dos componentes dos coeficientes congêneres e contaminantes da cachaça tratada em alambique guilhotina, com enchimento de coluna <i>pall ring</i> e na associação com carvão ativado.....	60
13.	Teores médios e desvio padrão dos componentes do coeficiente de congêneres e contaminantes da fração cabeça da cachaça em alambique guilhotina com enchimento de colunas <i>pall ring</i> e associado ao carvão ativado.....	61

LISTA DE FIGURAS

1.	Percentual de volume de exportações de cachaça por país no período de janeiro a outubro de 2016.....	16
2.	Fluxograma de produção da cachaça.....	20
3.	Componentes secundários (a) cabeça, (b) coração e (c) cauda.....	29
4.	Foto ilustrativa do alambique guilhotina LABM.....	41
5.	Tipos de enchimento utilizados na parte ascendente (coluna) do alambique guilhotina: (a) tubos de aço inoxidável (tipo <i>raschig ring</i>) e (b) <i>pall ring</i>	42
6.	Teores médios e desvio padrão do teor alcoólico da cachaça controle e da fração panela da cachaça submetida ao tratamento no alambique guilhotina	47
7.	Teores médios e desvio padrão do teor alcoólico da cachaça controle e das cachaças submetidas ao tratamento no alambique guilhotina utilizando dois tipos de enchimento de coluna (tubos de aço inoxidável e <i>pall ring</i>).....	53
8.	Teores médios e desvio padrão do teor alcoólico da cachaça tratada em alambique guilhotina com enchimento de coluna e após sua associação com carvão ativado.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ALARA	<i>As Low As Reasonably Achievable</i>
ANOVA	Análise de Variância
AOAC	<i>Association of Official Agricultural Chemists</i>
CG-FID	Cromatografia Gasosa com detector de ionização de chama
CG-MS	Cromatografia Gasosa acoplado a espectômetro de massas
DOP	Denominação de Origem Protegida
DP	Desvio Padrão
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
IBRAC	Instituto Brasileiro da Cachaça
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
ND	Não Detectado
PIQ	Padrão de Identidade e Qualidade
SINDIBEBIDAS	Sindicato das Indústrias de Cerveja e Bebidas em Geral do Estado de Minas Gerais

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do alambique guilhotina sobre a qualidade físico-química da cachaça. Foi avaliado o desempenho do equipamento por si só e com o uso de dois tipos de enchimentos (tubos de aço inoxidável e *pall ring*) na parte ascendente do equipamento (coluna), e a associação do *pall ring* com a adição de carvão ativado na panela do alambique. O alambique guilhotina foi eficiente na redução (Anova, 5%) dos teores de acetaldeído, acetato de etila e carbamato de etila (17,5%, 26,9%, e 5,6%, respectivamente). Não houve variação nos demais parâmetros, entretanto, houve aumento nos teores dos contaminantes álcool metílico e acroleína. O uso de ambos os tipos de enchimentos aumentou a eficiência do equipamento na redução dos teores de acetaldeído e acetato de etila, sendo que maiores as reduções foram obtidas com o *pall ring*. O álcool n-butílico também foi reduzido com o uso de ambos os enchimentos. Houve aumento nos teores de álcool metílico, acroleína e carbamato de etila, mas apenas para este último houve diferença entre os enchimentos, sendo maiores os teores com o uso do enchimento com *pall ring*. A associação do enchimento da coluna com *pall ring* e com carvão ativado, reduziu a acidez volátil e o carbamato de etila comparado a ausência de carvão ativado. Entretanto, comparado com a amostra original, houve redução de acetaldeído e acetato de etila e aumento de álcool metílico e carbamato de etila. A associação com o carvão ativado não melhorou a performance em relação a redução dos teores de acetaldeído, acetato de etila e álcool n-butílico, porém, mostrou-se capaz de manter o contaminante acroleína, em nos níveis iguais da cachaça controle, mesmo quando sugere-se a formação deste composto durante o tratamento. O equipamento alambique guilhotina por si só e com a introdução de variáveis (tubos de aço inoxidável, *pall ring* e carvão ativado) mostrou-se eficiente na redução dos componentes voláteis acetaldeído e acetato de etila, podendo ser aplicado para melhoria da qualidade sensorial e toxicológica da cachaça. A escolha da variável a ser utilizada dependerá das características iniciais da cachaça a ser tratada.

Palavras-chave: Alambique guilhotina. Cachaça. Qualidade. Acetaldeído. Acetato de etila. Álcool n-butílico. Acroleína. Carbamato de etila.

ABSTRACT

Influence of Guilhotina alembic on volatile compounds of cachaça. The objective of this study was to evaluate the efficiency of guilhotina alembic on the physico-chemical quality of cachaça. The performance of the equipment was investigated by itself and with two types of fillers (stainless steel and pall ring tubes) in the ascending part of the equipment (column), and also the association of the pall ring filling with addition of activated charcoal in the pan. Guillotine alembic was effective in reducing (ANOVA, 5%) acetaldehyde, ethyl acetate and ethyl carbamate (17.53%, 26.93%, and 5.6%, respectively). There was no variation on other parameters; however, there was an increase in methyl alcohol and acrolein. The use of both types of fillers reduced the contents of acetaldehyde, ethyl acetate (higher reductions were obtained with pall ring), and n-butyl alcohol. There was an increase in methyl alcohol, acrolein and ethyl carbamate contents (higher contents of ethyl carbamate using pall ring). The association of pall ring and activated charcoal reduced volatile acidity and ethyl carbamate compared to the absence of activated charcoal. However, compared to the original sample, there was reduction of acetaldehyde and ethyl acetate and increase of methyl alcohol and ethyl carbamate. The association with activated charcoal did not improve the reduction of the acetaldehyde and ethyl acetate contents; however, it was able to maintain the initial acrolein levels. Guilhotina alembic alone and with the introduction of variables (stainless steel tubes, pall ring and activated charcoal) were efficient in reducing acetaldehyde and ethyl acetate, and could be used to improve the sensory and toxicological quality of cachaça. The choice of the variable to be used in will depend on the initial characteristics of the cachaça to be treated.

Key words: Guilhotina alembic. Cachaça. Quality. Acetaldehyde. Ethyl acetate. n-Butyl alcohol. Acrolein. Ethyl carbamate.

1. INTRODUÇÃO

Cachaça, bebida alcoólica produzida a partir do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil. Possui um teor alcoólico, em volume, de 38 a 48%, o que a difere da aguardente de cana, com valores de 38 a 54% (BRASIL, 2005). Suas características físico-químicas e sensoriais são influenciadas por diversos fatores, dentre eles, as condições edafoclimáticas (cultivar usado, qualidade do solo, incidência de raios solares, umidade, chuvas durante o ano), procedimentos utilizados durante a produção da cachaça (extração do caldo, fermentação, destilação, envelhecimento, armazenamento), sendo estas afetadas pelas características históricas e culturais de cada região. Isso torna a cachaça uma bebida complexa do ponto de vista físico-químico e sensorial.

A cachaça destaca-se no cenário econômico nacional, com capacidade instalada de produção estimada em 2015, pelo IBRAC, em 1,2 bilhões de litros anuais e quase 2.000 produtores devidamente registrados. Apesar da expressiva capacidade de produção, o Brasil ainda possui um volume de exportação pequeno, com apenas 1,1% do total de cachaça produzida. O entrave para o aumento nas exportações está na falta de qualidade da cachaça, atrelado a falta de investimentos em tecnologias que visem padronização e controle da qualidade dos aspectos físico-químicos e sensoriais para a bebida se distinguir de outros destilados e atender aos padrões internacionais de consumo.

O atendimento aos requisitos físico-químicos legais é importante para comprovar e certificar a fidelidade a princípios, compromisso e procedimentos, mas não é comprovação de padronização, nem de qualidade sensorial. A qualidade sensorial advém da aplicação consciente de procedimentos específicos na produção, desde a colheita até a pós-destilação. Hoje em dia, há uma movimentação para migração para categoria *premium* em diversos produtos, com consumidores cada vez mais dispostos a pagar mais por uma bebida de maior valor e seguem uma tendência de “Beber menos, beber melhor”. Este consumidor será responsável pela consagração da qualidade sensorial da cachaça.

Alguns processos utilizados na produção da cachaça como o envelhecimento, bidestilação e tratamento com carvão ativado, são práticas utilizadas visando a melhoria físico-química e sensorial da cachaça pós-destilação, ou seja, da cachaça pronta. Dentre as alternativas para melhoria da qualidade da cachaça, foi colocado

recentemente em processo de registro de pedido de patente¹, um equipamento denominado alambique guilhotina, que tem como objetivo a otimização da qualidade sensorial de bebidas destiladas já prontas, através do ajuste da composição química.

Neste sentido, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar a influência do alambique guilhotina na qualidade da cachaça, por si só e com a introdução de algumas variáveis no processo visando melhoria físico-química, sensorial e de aspectos toxicológicos.

Os objetivos específicos foram:

- (i) avaliar o desempenho do alambique guilhotina quanto à remoção de componentes voláteis da cachaça;
- (ii) determinar o efeito de diferentes enchimentos na coluna do alambique guilhotina sobre a eficiência do equipamento na remoção dos componentes voláteis da cachaça;
- e
- (iii) investigar o efeito da associação de carvão ativado ao enchimento da coluna sobre a eficiência do equipamento na remoção dos componentes voláteis da cachaça.

¹Dados do depósito nacional de pedido de patente, junto ao INPI: Número do registro: BR102015017657-0; Data do Depósito: 23/07/2015; Nome do depositante: LABM - Laboratório Amazile Biagioni Maia Ltda - EPP.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Cenário econômico da cachaça

Cachaça é a denominação da aguardente de cana produzida no Brasil, tendo como matéria-prima o mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar. A aguardente de cana é a bebida que possui teor alcoólico, em volume, de 38 a 54% e a cachaça de 38 a 48%, ambas a 20 °C (BRASIL, 2005).

Dentre as bebidas alcoólicas destiladas, a aguardente de cana-de-açúcar representou, no período de 2005 a 2011, o volume acumulado de 78% do total produzido no Brasil (CERVIERI JÚNIOR et al., 2014). Segundo dados do Instituto Brasileiro da Cachaça - IBRAC (2015), o Brasil possui quase 2.000 produtores de cachaça devidamente registrados, responsáveis por 4.000 marcas. A capacidade instalada de produção é estimada em 1,2 bilhões de litros anuais, porém são produzidos anualmente 800 milhões de litros.

A produção da cachaça ocorre de uma forma pulverizada em quase todos os estados brasileiros, principalmente em São Paulo, Pernambuco, Ceará, Minas Gerais e Paraíba. Os três primeiros estados são responsáveis pela maior parte da cachaça industrial de coluna e a cachaça de alambique está concentrada nos estados de Minas Gerais, Rio de Janeiro, Bahia e São Paulo (SOUZA et al., 2013). A diferença entre a cachaça industrial e a cachaça de alambique (em alguns casos citada inadequadamente como artesanal²), está tanto na escala quanto no sistema de produção. Nos alambiques geralmente são produzidos de 100 a 1000 litros/dia de cachaça, ao passo que nas destilarias industriais são produzidos cerca de 300.000 litros por dia. Aproximadamente, 30% do total da cachaça produzida corresponde àquelas obtidas por destilação em alambique (JERÔNIMO et al., 2005).

Segundo dados estatísticos do SINDBEBIDAS - Sindicato das Indústrias de Cerveja e Bebidas em Geral do Estado de Minas Gerais, de 2013 a 2015, o Brasil exportou anualmente em média 8,7 milhões de litros de cachaça. Desse volume, 2,6 milhões de litros foram exportados para Alemanha, 1,2 milhões de litros para o Paraguai, seguidos de 760.000 litros para os Estados Unidos da América. Em 2016, segundo dados de janeiro a outubro, foram exportados 6.905.636 milhões de litros para

² " item 9.5 da IN nº13 de 2005 - Fica vedado o uso da expressão "artesanal" como designação, tipificação ou qualificação dos produtos previstos no presente Regulamento Técnico, até que se estabeleça, por ato administrativo do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, o Regulamento Técnico que fixe os critérios e procedimentos para produção e comercialização de Aguardente de Cana e Cachaça artesanais" (BRASIL, 2005).

20 países, conforme representados na Figura 1. A Alemanha permanece como o maior país importador de cachaça, com 1.885.389 milhões de litros no mesmo período, correspondendo a 27% das exportações brasileiras de cachaça (SINDBEBIDAS, 2016).

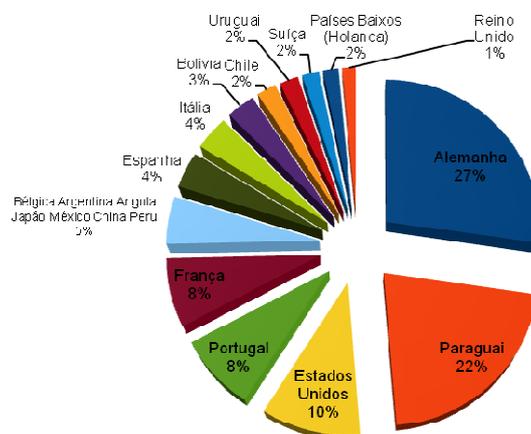


Figura 1. Percentual de volume de exportações de cachaça por país no período de janeiro a outubro de 2016. Fonte: SINDBEBIDAS (2016).

Entretanto, a exportação da cachaça ainda é inexpressiva, pois de acordo com os dados apresentados, apenas 1,1% do total de cachaça produzida no Brasil é exportado. Para CERVIERI JÚNIOR et al. (2014), para reverter essa situação é importante regularizar a produção informal, ampliar os investimentos para divulgação do produto, valorizando sua brasilidade, além de investir na promoção das marcas e em embalagens.

Além disso, é preciso destacar a importância do desenvolvimento de tecnologias para padronização e controle da qualidade nos aspectos físico-químicos e sensoriais da cachaça para a bebida se distinguir de outros destilados e atender aos padrões internacionais de consumo. O desenvolvimento dessas tecnologias exige conhecimentos científicos e tecnológicos apurados, competência, sensibilidade e dedicação (CARDOSO, 1999; MIRANDA et al., 2007; ZACARONI et al., 2011).

Hoje em dia, há uma movimentação para migração para categoria *premium* em diversos produtos, com consumidores cada vez mais dispostos a pagar mais por uma bebida de maior valor. No mercado de bebidas, a palavra valor está relacionada a sabor, tradição, marca autêntica, embalagem, apresentação visual (EUROMONITOR INTERNACIONAL, 2016). Em paralelo, há um crescente segmento em que

predominam pequenas e médias empresas de bebidas artesanais, incluindo as cachaças de alambique, que enfatizam a diferenciação como força de competição, oferecendo produtos de alta qualidade e preços inferiores a bebidas destiladas *premium* do mercado internacional, possuindo potencial de expansão, tanto no mercado interno como no externo (CERVIERI JÚNIOR et al., 2014).

Atualmente, o mercado global de destilados está voltado aos chamados '*Millennials*', que são jovens nascidos entre 1980 e 1994, também conhecidos como Geração Y e representam 23% da população mundial. Essa classe de mercado está buscando aventuras e experiências com marcas, apreciam embalagens criativas e originais - valorizando a autenticidade, gostam de sabores diferentes e exóticos, bebem várias categorias de destilados e seguem uma tendência de "Beber menos, beber melhor" (EUROMONITOR INTERNACIONAL, 2016).

2.2 Padrões de identidade e qualidade da cachaça

A aguardente de cana ou cachaça é o produto obtido pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar ou obtido do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar, podendo ser adicionada de açúcares até 6 g/L. É denominado como aguardente de cana ou cachaça, de acordo com o teor alcoólico. Este produto é regulamentado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA, através da Instrução Normativa nº. 13 de 29 de junho de 2005, em que são definidos parâmetros de identidade e qualidade, conforme a tabela 1 (BRASIL, 2005).

A aguardente de cana é a bebida que possui um teor alcoólico, em volume, de 38 a 54% e a cachaça, de 38 a 48%, a 20 °C. No caso da expressão cachaça, a denominação é típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil. Nos parâmetros de identidade e qualidade são definidos teores máximos para os componentes secundários: acidez volátil (expressa em ácido acético), ésteres totais (expressos em acetato de etila), aldeídos totais (expressos em acetaldeído), furfural e hidroximetilfurfural, e a soma dos álcoois superiores (2-metil propanol, 2-metil-1-butanol + 3-metil-1-butanol e n-propílico). No caso dos contaminantes são controlados os orgânicos: álcool metílico, álcool n-butílico, álcool sec-butílico, acroleína e carbamato de etila e os inorgânicos: cobre, chumbo e arsênio (BRASIL, 2005).

Tabela 1. Padrão de identidade e qualidade da aguardente de cana e cachaça

Parâmetro	Máximo	Mínimo
Teor alcoólico, em %v/v a 20 °C	48 (Cachaça) 54 (Aguardente de cana)	38
Coefficiente de congêneres		
Acidez volátil, expressa em ácido acético em mg/100 mL de álcool anidro	150	-
Ésteres totais, expressos em acetato de etila, em mg/100 ml de álcool anidro	200	-
Aldeídos totais, em acetaldeído, em mg/100 mL de álcool anidro	30	-
Soma de Furfural e Hidroximetilfurfural, em mg/100 mL de álcool anidro	5	-
Soma dos álcoois isobutílico (2-metil propanol), isoamílicos (2-metil-1-butanol + 3-metil-1-butanol) e n-propílico (1-propanol), em mg/100 mL álcool anidro	360	-
Contaminantes		
Álcool metílico, em mg/100 mL álcool anidro	20	-
Álcool n-butílico (1-butanol), em mg/100 mL álcool anidro	3	-
Álcool sec-butílico (2-butanol), em mg/100 mL álcool anidro	10	-
Acroleína, em mg/100 mL álcool anidro	5	-
Carbamato de etila, em µg/L	210	-
Cobre, em mg/L	5	-
Chumbo, em µg/L	200	-
Arsênio, em µg/L	100	-
Outros		
Açúcares totais, g/L de sacarose	6	-

Fonte: Brasil (2005).

A padronização química é importante para comprovar ou certificar a fidelidade a princípios, compromissos e procedimentos. Mas não é, por si só, uma comprovação de qualidade. Para ser efetivamente atrelada a garantia de qualidade, devem ser definidos a partir de uma seleção baseada em critérios sensoriais claros, conscientes e bem delimitados. Na tabela 2, são dispostas faixas de referência para os teores desejáveis de alguns componentes secundários da cachaça controlados ou não pela legislação, baseados em pesquisas no âmbito da qualidade química e sensorial (MARINHO e MAIA, 2016).

Com efeito, o atendimento às exigências legais não caracteriza padronização, nem qualidade sensorial. A repetibilidade dos parâmetros químicos entre os diversos lotes, sim evidencia padronização, mas não assegura qualidade sensorial. A qualidade sensorial advém da aplicação consciente de procedimentos específicos na produção, desde a colheita até a pós-destilação. A certificação de padronização pela análise

química compete ao laboratório e a consagração da qualidade sensorial, compete aos consumidores.

Tabela 2. Parâmetros de identidade (legislação) e qualidade sensorial da cachaça

Parâmetro	Legislação	Padronização
Teor alcoólico, em %v/v a 20 °C	38 - 48	40
Acidez volátil (ácido acético), mg/100 mL de álcool anidro	≤ 150	50 - 60
Acetato de etila, mg/100 mL de álcool anidro	≤ 200	< 40
Lactato de etila, mg/100 mL de álcool anidro	-	20 - 80
Acetaldeído, mg/100 mL de álcool anidro	≤ 150	10 - 20
Álcoois superiores, mg/100 mL de álcool anidro	≤ 360	200 - 300

Fonte: MARINHO e MAIA (2016).

2.3. Processo produtivo da cachaça

A produção da cachaça requer cuidados essenciais que perpassam por todo processo, desde o plantio da matéria-prima ao produto final. Na figura 2, tem-se um fluxograma geral de produção da cachaça. Para a garantia da qualidade do produto final, é importante seguir as boas práticas de fabricação, posto que a excelência da qualidade resulta de controle do processo e não de ações meramente corretivas ao final na produção.

2.3.1. Obtenção e preparo da cana-de-açúcar

A cultura da cana-de-açúcar, *Saccharum officinarum* L. sp., matéria-prima para produção da cachaça, é de grande importância socioeconômica e ambiental para o Brasil. Desde sua colonização tem-se constituído em uma das principais culturas do país, tendo sido utilizada para produção de açúcar, cachaça e alimentação animal. Em meados da década de 80, o Brasil começou a utilizar esta cultura também para produção de álcool carburante, o que promoveu a expansão da área cultivada e o

avanço tecnológico no sistema de produção e processamento. Atualmente, a área cultivada é de aproximadamente 5,3 milhões de hectares (SILVEIRA et al., 2015).



Figura 2. Fluxograma de produção da cachaça. Fonte: MAIA (2014)

Antes de iniciar o cultivo da cana-de-açúcar para produção de cachaça, é importante realizar um planejamento das atividades envolvidas, dentre elas a coleta de amostras do solo que vão dar o direcionamento das correções e adubações necessárias para obter uma boa produtividade do canavial. A definição da área a ser plantada dependerá da meta da produção de cachaça e da produtividade estimada (MAIA e CAMPELO, 2006).

A quantidade de cana-de-açúcar a ser cortada para produção de cachaça deverá ser planejada para evitar que ela fique armazenada por um período superior a 24 horas. Oliveira Filho et al. (2016) concluíram que o armazenamento dos colmos de cana por períodos superiores a 48 horas afeta negativamente a qualidade da matéria-prima, comprometendo o desempenho dos processos fermentativos, através da redução da viabilidade de células e a reprodução de leveduras ao longo dos ciclos e elevação na concentração de contaminantes no fermento.

Além disso, a cana-de-açúcar deve ser colhida no ponto de maturação ideal, normalmente de 20 a 24 °Brix. O transporte até a área de moagem deve ser realizado

de maneira a evitar injúrias mecânicas e incidência de luz solar. Danos mecânicos causam exposição da parte interna da planta. A luz e o calor favorecem a proliferação de bactérias, que aumentam a viscosidade do caldo, prejudicando a decantação do fermento, o rendimento da fermentação e, conseqüentemente, a qualidade do vinho a ser destilado, produzindo compostos indesejáveis, que serão destilados e possivelmente incorporados à cachaça (SOUZA et al., 2013). Dentre as possíveis bactérias contaminantes, destacam-se *Leuconostoc mesenteroides*, bactérias acéticas, lácticas (gêneros *Lactobacillus*, *Streptococcus*, *Pediococcus* e *Leuconostoc*), acetobutílicas e sulfídricas, como indicado na Tabela 3, que podem causar efeitos adversos a qualidade da cachaça.

De acordo com Maia e Campelo (2006), as bactérias indesejáveis, os efeitos na produção da cachaça e as formas de evitá-las, estão descritas no quadro abaixo (Tabela 3).

Tabela 3. Bactérias indesejáveis na cana-de-açúcar, efeitos deletérios e procedimentos para evitar a contaminação

Bactéria	Efeito	Como evitar
<i>Leuconostoc mesenteroides</i>	Fermentação do dextrânio, aumentando a viscosidade do caldo, diminuindo a produção de etanol e prejudicando a decantação do fermento	Não queimar a cana Não deixar a cana ao sol depois de cortada
Bactérias acéticas	Oxidação de açúcares do mosto, o etanol do vinho e do acetaldeído, produzir ácido acético. Aumentando a acidez volátil (ácido acético)	Não deixar a cana ao sol depois de cortada
Bactérias lácticas	Oxidação parcial dos açúcares em ácido láctico, aumentando a acidez volátil do vinho, comprometendo o sabor da cachaça	
Bactérias acetobutílicas	Oxidam açúcares para produzir o ácido butírico e outros compostos secundários como o gás carbônico, ácido acético e vários tipos de álcoois, com o butanol. Causa odor penetrante e característico de ranço e aumento da acidez	Não deixar a cana próxima a estábulos e locais de ordenha
Bactérias sulfídricas	Produzem gás sulfídrico a partir de aminoácidos sulfurados, acarretando aroma extremamente desagradável	

Fonte: Maia e Campelo (2006).

Na etapa de moagem é realizada a extração do caldo por meio de moendas. O caldo extraído é constituído de água (65 - 75%), açúcares (11 - 18%), pequenas quantidades de substâncias nitrogenadas, ceras, lipídios, pectinas, materiais corantes e sais minerais. A extração rende entre 600 a 700 L de caldo por tonelada de cana,

dependendo da presença de reguladores de pressão na moenda. A eficiência da moagem é fator importante no rendimento do processo de produção da cachaça, pois o açúcar que permanece no bagaço corresponde a um volume de cachaça que deixa de ser produzido (LIMA, 2001; SCHWAN et al., 2006). A escolha da moenda adequada à produção deve contemplar, além da capacidade de extração, o isolamento de óleos e graxas da área de operação, facilidade de higienização e limpeza após a operação diária, facilidade na aquisição de peças para reposição e assistência técnica (ESPINOZA, 2006). A etapa de moagem pode ser um gargalo durante a produção da cachaça, principalmente se ocorrerem interrupções para manutenções da moenda durante a safra.

Após a moagem da cana, o caldo passa por um processo de limpeza, com o uso de sistemas de filtração e decantação. Normalmente a filtração é realizada através de uma tela de malha fina para eliminação dos bagaços maiores arrastados com o caldo, passando em seguida por um decantador tipo chicana, de modo a eliminar terra e bagacilhos, partículas de terra e outras impurezas menores (LIMA, 2001; RIBEIRO, 2002). No tanque de preparo de caldo é realizado o ajuste dos teores de sólidos solúveis ($^{\circ}$ Brix), pela adição de água potável e isenta de cloro. Normalmente o caldo apresenta uma concentração de açúcares de 16 a 22 $^{\circ}$ Brix. A fermentação ideal ocorre com o caldo de cana numa concentração de açúcares em torno de 15 $^{\circ}$ Brix, portanto, em valores acima desta, é necessário diluir o caldo para evitar a diminuição da viabilidade do fermento pelo álcool. Além disto, de acordo com Andrade e Cardoso. (2004), teores de açúcares acima de 15 $^{\circ}$ Brix acarretam fermentações mais lentas e frequentemente incompletas, além de dificultarem a multiplicação das leveduras.

2.3.2. Fermentação

A fermentação é a segunda e principal etapa do processo de produção de cachaça. Nesta etapa o açúcar e outros compostos presentes no mosto são transformados em etanol, CO₂ e outros produtos que são responsáveis pela qualidade e defeitos do produto (JANZANTTI, 2004).

Os principais micro-organismos responsáveis pela fermentação alcoólica são leveduras do gênero *Saccharomyces*, especialmente *Saccharomyces cerevisiae* e *Saccharomyces carlsbergensis* ou *Saccharomyces pastorianus* (MAIA e CAMPELO, 2006). Cada espécie inclui dezenas de cepas distintas, que prevalecem naturalmente nas diversas regiões e microregiões do Brasil, levando muitos especialistas a utilizar o

conceito de *terroir* na cachaça, que é um termo muito conhecido na produção vinícola. Desta forma, a qualidade do solo, incidência de raios solares, umidade, chuvas durante o ano, seriam fatores determinantes para definir o conceito de *terroir* na cachaça.

Na produção de cachaça há uma etapa anterior a fermentação, denominada preparo do fermento ou propagação. Em muitos casos são utilizadas leveduras selvagens, que consistem na microbiota natural existente, que acompanha a cana-de-açúcar desde o canavial. A utilização deste tipo de inóculo proporciona fermentações aleatórias, pois depende da quantidade e da qualidade dos microrganismos presente no caldo (ALCARDE et al., 2012). O papel da microbiota natural deve ser considerado para caracterização e rastreabilidade do *terroir* de cada cachaça, pois mostra um relacionamento íntimo com o ambiente, herança regional e práticas tradicionais. O importante, nesse caso, é melhorar as práticas de produção, para que não sejam perdidas as complexas características sensoriais típicas da cachaça (PORTUGAL et al., 2017).

Outra opção é a utilização de cepas selecionadas de *S. cerevisiae*, que, segundo SANTOS (2013), tem contribuído para o aumento da produtividade e qualidade da cachaça em muitos alambiques. No mercado já existem empresas que comercializam cepas selecionadas para serem utilizadas a nível industrial e empresas que trabalham com o isolamento da levedura específica da propriedade ou região. Barbosa et al. (2016) isolaram e caracterizaram leveduras para uso na cidade de Salinas - MG (região de referência brasileira de produção cachaça de qualidade), com o objetivo de criar uma base biológica para a obtenção da denominação de origem protegida (DOP).

Independente do tipo de fermento, seu preparo requer um processo de multiplicações sucessivas em caldo de cana com valores crescentes de teor de sólidos solúveis totais (°Brix), na presença de oxigênio e em ambiente livre de etanol.

As fermentações são conduzidas em recipientes denominados dornas, que consistem de tanques em aço inoxidável, com fundo cônico (ângulo de 30°) dotados de saídas no fundo. Uma das saídas, a lateral, normalmente acima do volume destinado ao pé-de-cuba (20% do volume útil da dorna) é destinada a retirada do mosto fermentado que é direcionado para o tanque de decantação residual ou diretamente para o alambique. A saída no fundo do tanque destina-se as operações de retirada do pé-de-cuba (MAIA, 2014).

O processo fermentativo inicia-se logo que a levedura entra em contato com o mosto e é dividido em três fases: preliminar, principal e complementar. A fase preliminar ou pré-fermentação é caracterizada pela adaptação das leveduras e

multiplicação celular. Na fase de fermentação principal ou tumultuosa ocorre um desprendimento abundante de gás e produção de álcool. E a última fase, aquela de fermentação complementar ou pós-fermentação, observa-se redução da atividade fermentativa (JANZANTTI, 2004).

Em geral, a fermentação é conduzida pelo sistema batelada, em ciclos sucessivos do fermento. Como consequência, a composição química da cachaça é muito variável ao longo do período de produção (PATARO et al., 2002; ALCARDE et al., 2012). A transferência ou alimentação do caldo para a dorna de fermentação já contendo o fermento (pé-de-cuba) normalmente é realizada por batelada simples (alimentação em 1 hora) ou batelada alimentada (de 6 a 8 horas). A média de duração do processo é de 24 horas. Decorrido esse tempo, as leveduras depositam-se no fundo da dorna. O sobrenadante é retirado e levado para destilação. As leveduras são recicladas com adição de um novo mosto diluído a uma temperatura em torno de 30 °C, iniciando novamente o processo (SCHWAN et al., 2006).

O etanol é o metabólito secretado pelas leveduras em maior quantidade. A presença de outros produtos, em menor quantidade, denominados componentes secundários são responsáveis pelas diferentes características sensoriais nas cachaças, incluindo os defeitos e qualidades (JANZANTTI, 2004). Dentre estes metabolitos secundários, destacam-se glicerol, ácidos orgânicos (como succínico, acético, láctico, butírico etc.), álcoois superiores (amílico, isoamílico, butírico, isobutírico, propílico e isopropílico), aldeídos, ésteres, entre outros compostos voláteis. A definição de quais componentes secundários prevalecem e das quantidades presentes depende da qualidade do mosto e da fermentação. Assim, em uma boa fermentação, as leveduras transformam os açúcares do mosto, em álcool etílico, gás carbônico e pequenas quantidades de glicerol e ácido succínico, entre outros compostos. Porém, no caso de contaminação durante a etapa de fermentação, os açúcares podem gerar ácidos carboxílicos (acético, butírico, fórmico e láctico), aldeídos e ésteres indesejáveis (YOKOYA, 1995).

Terminando o processo de fermentação, com a decantação do fermento, separação do mosto fermentado e revigoramento do pé-de-cuba, inicia-se uma das etapas mais importantes da produção de cachaça, que é o processo de destilação, em que ocorre a destilação do mosto fermentado e pode ser conduzido tanto em alambiques de cobre (cachaça de alambique) como em colunas de aço inoxidável (cachaça industrial) (LIMA, 2001; MAIA e CAMPELO, 2006).

2.3.3. Destilação

A destilação consiste em aquecer um líquido até fervura, gerando vapores que, ao serem recondensados, constituirão em um líquido com teores mais altos dos componentes voláteis que o líquido original (LIMA, 2001). A produção de cachaça em larga escala caracteriza-se pela utilização de colunas de aço inox, nas quais o processo de destilação é contínuo. A entrada do vinho dentro da coluna e as respectivas saídas do destilado e do vinhoto ocorrem simultaneamente, mas por diferentes vias. Na produção em pequena escala, o processo de destilação é realizado em alambiques de cobre, nos quais ocorre a separação do destilado em três diferentes frações através do processo denominado de “corte”, cabeça, coração e cauda (SERAFIM et al., 2012).

A destilação no alambique de cobre tem um ritual próprio. Independente do tamanho do alambique, gasta-se cerca de 150 minutos, desde o início do recolhimento da fração cabeça até o término do recolhimento da fração cauda. Períodos de tempo significativamente maiores ou menores podem prejudicar a eficiência da separação dos componentes típicos de coração e cauda. Além disso, podem impedir a formação, dentro da coluna, de compostos desejáveis na cachaça, tais como os ésteres de ácidos graxos. O início do recolhimento do destilado de cabeça deve ser precedido de um período de refluxo dentro da coluna, em torno de 20 minutos. O objetivo deste refluxo é promover o acúmulo, na coluna, dos compostos secundários típicos da fração cabeça, assegurando a eficiência do corte dessa fração. Para que isso ocorra, é indispensável que a coluna seja corretamente dimensionada e disponha de um prato com geometria apropriada ao acúmulo de vapores condensados dentro da coluna (MARINHO e MAIA, 2016).

Dentre as diferentes frações do destilado, na cabeça, os primeiros vapores são recolhidos, que ao se condensarem representam 1 - 2% do volume total do mosto a ser destilado. Esta fração é especialmente rica em acetaldeído e acetato de etila, que são prejudiciais à qualidade sensorial da cachaça. A fração coração, que corresponde à cachaça propriamente dita, é recolhida durante cerca de 2 horas, até que o teor alcoólico no tanque de recolhimento atinja o valor pré-estabelecido, ou seja, um teor alcoólico de 1- 2 %v/v acima do valor pretendido para o engarrafamento, para cada ano de armazenamento, o que normalmente ocorre na faixa de 40 - 45% v/v. Esta fração contém cerca de 80-85% do volume total de etanol contido no vinho. A cauda, fração final, possui um teor alcoólico abaixo de 14 °GL, e, nesta fase, estão concentrados os

ácidos orgânicos, como o ácido acético (ainda que a maior parte permaneça no vinhoto, que permanece na panela do alambique (ALCARDE, 2014). O processo de separação das frações definidas como cabeça e cauda é forma de eliminar a maioria dos componentes voláteis indesejáveis.

Quando são utilizadas colunas industriais de aço inoxidável, o processo de destilação contínua produz uma fração única com um grau alcoólico de 35-65°GL. Normalmente, adiciona-se açúcar a esta fração e água para padronização do teor alcoólico, sendo o produto final obtido, denominado de cachaça de coluna ou cachaça industrial, com um grau alcoólico de 38-48°GL (RECHE et al., 2007).

2.3.4. Envelhecimento

O envelhecimento é uma etapa importante, porém não obrigatória no processo de pós-destilação da cachaça. Esta influencia a composição química, aroma e sabor da bebida, agregando valor ao produto (CATÃO et al., 2011).

Práticas de envelhecimento tem impacto significativo na qualidade final dos destilados. Espécies de madeira, intensidade da tosta do barril, e o período de maturação, são fatores determinantes para modificação química e das propriedades sensoriais no envelhecimento de destilados, sendo a tosta responsável pela modulação da composição química e influencia nos atributos sensoriais (BORTOLETTO et al., 2016).

Uma vez destilada, a cachaça ainda não está pronta, pois ainda há vários passos até que atinja sua plenitude sensorial. Segundo Dias et al. (1998), as substâncias químicas que conferem o aroma e o sabor do produto ainda não estão em equilíbrio satisfatório. Há necessidade de um período, variável de dois a três meses, de descanso para completar a sua qualidade sensorial. Antes de ser colocado no mercado, o produto deve ser armazenado em recipientes apropriados (de aço inoxidável ou madeira) em local fresco e bem protegido, evitando altas temperaturas. Nos primeiros seis meses de armazenamento, dá-se a maturação do aroma e do sabor da cachaça, que se tornam mais suaves. Quimicamente, esse efeito decorre principalmente da oxidação dos aldeídos oriundos da fermentação, em especial o acetaldeído, cujo aroma pungente fere a mucosa nasal (BRAGA, 2006), mesmo quando presente em quantidades abaixo do limite permitido na legislação (30 mg/100 mL etanol) (BRASIL, 2005).

O envelhecimento da cachaça, conceitualmente decorre do armazenamento em barris de madeira durante um período de tempo suficiente para que ocorram reações específicas que agregam qualidade e melhoram o perfil sensorial da bebida (BORTOLETTO, 2016). A legislação brasileira por meio da IN nº 13 de 29/06/2005 (BRASIL, 2005) estabelece uma definição (tácita, porém erroneamente assimilada como “critério de qualidade”) baseada tão somente na parcela do *blend* armazenada em madeira por determinado tempo, conforme indicado na Tabela 4.

Tabela 4. Critérios de denominação da cachaça conforme o tempo de envelhecimento

Cachaça	Fração	Tempo	Tonel de madeira "apropriada"
Envelhecida	≥ 50%	≥ 1 ano	
<i>Premium</i>	100%		≤ 700 L
<i>Extra-premium</i>	100%	≥ 3 anos	

Fonte: BRASIL (2005).

Várias madeiras são empregadas para a confecção dos tonéis e barris destinados ao armazenamento da cachaça, cada uma resultando em características peculiares de palatabilidade. BORTOLETTO e ALCARDE (2013) pesquisaram sobre os compostos voláteis e agentes marcadores de envelhecimento na cachaça armazenada em 10 tipos de madeiras: amendoim (*Pterogyne nitens*), araruva (*Centrolobium tomentosum*), cabreúva (*Myrocarpus frondosus*), cerejeira (*Amburana cearensis*), grápia (*Apelua leiocarpa*), ipê roxo (*Tabebuia heptaphylla*), jequitibá (*Cariniana estrellensis*), jequitibá rosa (*Cariniana legalis*), carvalho (*Quercus sessilis*) e pereira (*Platycyamus regnellii*).

Até certo ponto, essas transformações são geralmente reconhecidas como benéficas. Acima de determinados limites, que variam conforme a madeira e o estado original do tonel, podem ocorrer transformações paralelas prejudiciais, como: escurecimento excessivo, perda acentuada do teor alcoólico, desenvolvimento de sabores amargos e resinosos, turvação e aumento acentuado da acidez (Dias et al., 1998).

Portanto, o “tempo de envelhecimento”, por si, não representa nenhuma garantia acerca da qualidade físico-química e sensorial. Essa etapa precisa ser bem monitorada, definindo-se os tempos apropriados para cada resultado pretendido. E ainda assim,

podem acontecer desvios, a serem corrigidos na etapa final de padronização que antecede o engarrafamento (MARINHO e MAIA, 2016).

2.4. Compostos voláteis formados durante a produção da cachaça

Conforme descrito anteriormente, durante a fermentação alcoólica, ocorre o desdobramento dos açúcares do caldo de cana com a formação de dois produtos principais: álcool etílico e dióxido de carbono. Além desses, há, normalmente, a formação de pequenas quantidades de outros componentes, que recebem a denominação de produtos secundários da fermentação alcoólica, tais como ácidos carboxílicos, ésteres, aldeídos e álcoois superiores (MAIA et al., 1994).

Desta forma, após destilada, a cachaça se compõe de uma mistura hidroalcoólica (geralmente 40% de etanol) acrescida dos numerosos compostos secundários, provenientes do metabolismo das leveduras (da fermentação do caldo) os quais são referidos conjuntamente como “componentes voláteis não álcool”. A denominação conjunta advém do fato de que todos os compostos transferidos para a cachaça passam necessariamente por uma etapa de conversão em vapor, o que pressupõe volatilidade. No entanto, a “volatilidade” atribuída aos componentes secundários da cachaça não está atrelada diretamente ao seu ponto de ebulição, propriedade que se refere às substâncias no estado puro. Na vaporização a partir do mosto fermentado, a volatilidade dos compostos secundários é definida essencialmente segundo três critérios: ponto de ebulição, afinidade com álcool/água e teor alcoólico no vapor durante a destilação. Em função do grau de volatilidade, o destilado é dividido em três frações: cabeça, coração e cauda. As substâncias que interagem melhor com o álcool acompanham os primeiros vapores da destilação (cabeça), mais ricos em etanol, conforme ilustrados na Figura 3a. As substâncias que interagem melhor com a água do que com o álcool concentram-se nos vapores finais da destilação (cauda), mais ricos em água, Figura 3c. A fração coração (Figura 3b) corresponde ao destilado final ou a cachaça, onde estarão presentes os componentes de acordo com a legislação brasileira (ALCARDE, 2010; PORTUGAL et al., 2017). As substâncias que interagem igualmente com o álcool etílico e com a água acompanham todos os vapores da destilação, estando presentes na cabeça, no coração e na cauda.

Portanto, a fração cabeça, rica em etanol, apresenta elevados teores de acetaldeído e acetato de etila. A fração cauda, rica em água, apresenta as maiores

concentrações de ácidos. Na fração coração, os componentes que possuem tanto afinidade com o etanol e a água estão presentes em elevados teores, dentre eles, o álcool n-propílico, álcool isobutílico, álcoois isoamílicos, álcool sec-butílico, álcool n-butílico.

A presença de leveduras no mosto fermentado durante a destilação, a velocidade com que a destilação é conduzida e o fato de haver ou não a separação das frações (cabeça e cauda) do corpo do destilado (coração), afetam as quantidades relativas dos componentes voláteis, influenciando as características da cachaça (LÉAUTÉ, 1990). Com efeito, as proporções desses compostos na bebida recém-destilada variam conforme as condições de todo o processo, incluindo peculiaridades da cana, do caldo, do fermento, da fermentação e da destilação. O resultado desses procedimentos fica evidenciado mediante uma análise por cromatografia gasosa.

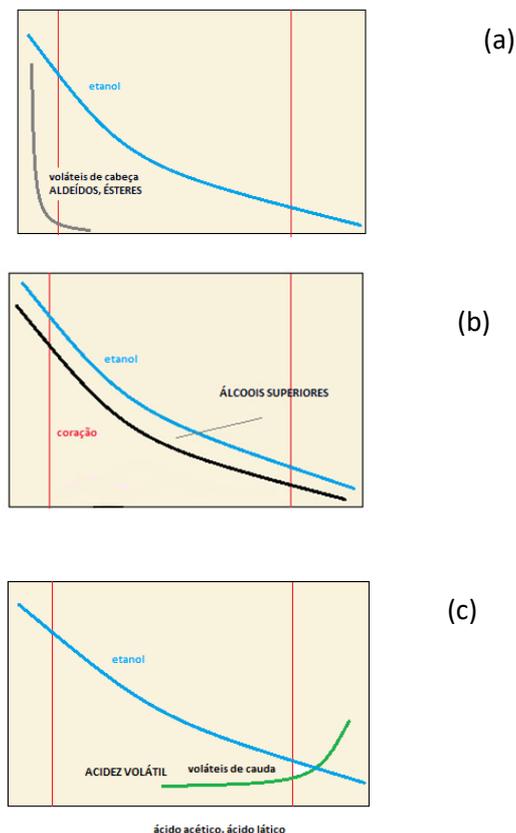


Figura 3. Componentes secundários de (a) cabeça, (b) coração e (c) cauda.

Fonte: MARINHO e MAIA (2016).

Contudo, por mais padronizados que sejam os procedimentos, e por mais que os padrões operacionais sejam efetivamente observados, por meio da cromatografia

gasosa, pode-se observar variações na composição química da cachaça entre as bateladas sucessivas no decorrer de toda a safra. É relativamente comum, por exemplo, que a cachaça apresente teores de álcoois superiores mais elevados no início da safra. Com o passar das semanas, ocorre um abaixamento espontâneo, independente de ações específicas do produtor com esse objetivo. Ao mesmo tempo, observa-se um aumento progressivo da acidez volátil. Tais como esses dois parâmetros, todos os demais variam no decorrer de uma safra. Isso acontece principalmente pelo fato de que o produto resulta da ação das leveduras sobre uma matéria-prima natural (cana), as quais reagem a múltiplos fatores que não podem ser suficientemente padronizados, sujeitos a questões climáticas e nutricionais, incluindo a interferência de uma microbiota bacteriana saudável ou não.

As diferentes bebidas podem ser facilmente distinguidas sensorialmente, mas estudos comparativos qualitativos e quantitativos de substâncias em diferentes bebidas alcoólicas mostram que, embora alguns compostos sejam peculiares de uma bebida particular ou tipo de bebida, em geral, os compostos responsáveis pelos sabores característicos, são similares, independente da natureza da bebida. A maior diferença parece ser devida à concentração dos compostos voláteis nas diferentes bebidas, à contribuição de cada composto ao aroma total, as interações de odor e à alteração do limiar sensorial dos compostos na presença de etanol (JANZANTTI et al., 2004).

Ainda, segundo JANZANTTI et al. (2004), além do etanol, todas as bebidas alcoólicas destiladas contêm, como produtos secundários, diversos tipos de ácidos, aldeídos, ésteres e álcoois e baseado nestes compostos voláteis, é que a cachaça se distingue de outras bebidas destiladas.

2.4.1. Coeficiente de congêneres da cachaça

2.4.1.1. Acidez volátil

O ácido acético, expresso em acidez volátil, tem sido quantitativamente o principal componente da fração ácida das cachaças. Durante a produção da cachaça, os ácidos reagem com os álcoois presentes, aumentando a formação dos ésteres. Na cachaça, a acidez deve ser equilibrada, pois, o excesso de acidez promove sabor indesejado e ligeiramente “agressivo”, depreciando a qualidade da bebida (FRANÇA et al., 2011).

2.4.1.2. Acetaldeído

O acetaldeído é, usualmente, o composto predominante em aguardente de cana. Este representa mais de 90% da concentração total dos aldeídos em bebidas destiladas. É um composto formado naturalmente em bebidas alcoólicas, podendo ser produzido por leveduras, bactérias acéticas e auto-oxidação cruzada de etanol e compostos fenólicos (LACHENMEIER e SOHNIUS, 2008).

Miranda et al. (2007) relataram que o limite de acetaldeído de 30 mg/100 mL etanol (BRASIL, 2005) foi ultrapassado em 16 de 94 amostras, chegando a 82 mg/100 mL etanol. A partir destas observações, os autores mencionaram que os destilados de países emergentes podem ser mais suscetíveis a altos teores de acetaldeído por advirem de equipamentos mais simples e sem manutenções devidas ou processos em condições higiênicas precárias, além da possibilidade de origem ilícita (cachaça clandestina). Caruso et al. (2008) analisaram 60 amostras de cachaça adquiridas no comércio de São Paulo, provenientes dos estados de Minas Gerais, São Paulo, Pernambuco, Ceará e Mato Grosso e as concentrações de acetaldeído encontradas variaram de não quantificado (abaixo de 5 mg/100 mL de álcool anidro) a 120 mg/100 mL de álcool anidro, sendo que 31 amostras (52%) apresentaram resultados superiores ao limite máximo estabelecido pela legislação.

A presença do acetaldeído em destilados é indesejável devido ao sabor desagradável (PIEPER et al., 1987). Sensorialmente, o acetaldeído possui odor pungente e pode aumentar o sabor picante das bebidas alcoólicas (NYKÄNEN e NYKÄNEN, 1991).

O acetaldeído é classificado de acordo com o *International Agency for Research on Cancer*- IARC no Grupo 2B: possibilidade de carcinogenicidade em humanos (IARC, 1999). De fato, em um estudo sobre a carcinogenicidade do acetaldeído em bebidas alcoólicas, LACHENMEIER et al. (2009) concluíram que o acetaldeído fora do metabolismo do etanol representa um risco para consumidores de bebidas alcoólicas maior do que o etanol e o acetaldeído metabolicamente formado. Recomendaram em seu estudo sobre o efeito cumulativo do acetaldeído em humanos que o princípio ALARA (*AsLow as ReasonablyAchievable*) deve ser aplicado aos níveis de acetaldeído em bebidas, estabelecendo que sejam reduzidos o máximo possível.

2.4.1.3. Ésteres

Os ésteres compõem o maior grupo de compostos de sabor em bebidas destiladas, sendo gerados tanto na fermentação, como durante a destilação e o

envelhecimento da bebida. As quantidades e proporções relativas são de grande importância para a percepção do aroma peculiar, especialmente as notas frutais de cada bebida (NYKÄNEN e NYKÄNEN, 1991; JANZANTTI et al., 2004).

A maior parte dos ésteres na cachaça é constituída por ésteres de etila, formados por reações enzimáticas da levedura durante a fermentação e destilados junto com o etanol. Estas reações ocorrem porque o etanol pode reagir com ácidos derivados do ácido pirúvico, como os ácidos láctico e acético, bem como ácidos orgânicos de cadeias curtas, dentre eles, os ácidos butírico, capríco, caprílico, cáprico e láurico.

Alguns dos fatores que influenciam a formação de ésteres são tipo e quantidade de levedura, a temperatura de fermentação, a aeração, a agitação e a qualidade do mosto. A falta de aeração ou nitrogênio pode produzir um aumento na formação de ésteres (BERRY, 1995).

2.4.1.3.1. Acetato de etila

O acetato de etila é o principal éster presente nas bebidas destiladas, seguido pelo lactato de etila. O acetato de etila, principal éster encontrado na cachaça, é obtido pela reação entre etanol e ácido acético, provenientes do processo de fermentação. Quando presente em pequenas porções, o acetato de etila é responsável pela incorporação de um aroma agradável de frutas na cachaça. Entretanto, em quantidade elevada, confere à cachaça um sabor enjoativo e indesejado (CARDOSO, 2013).

2.4.1.3.2. Lactato de etila

O éster lactato de etila também tem sido encontrado em cachaças. De fato, NASCIMENTO et al. (2008) detectaram a presença do lactato de etila em todas as 136 amostras de cachaça analisadas.

O lactato de etila é formado por bactérias *Lactobacillus* spp. presentes no mosto de fermentação, seja advindos da cana-de-açúcar, das condições de propagação do fermento ou da água. Esta fermentação secundária é mais comum em temperaturas superiores a 30 °C e não afeta adversamente o rendimento em etanol. Em certa extensão, contribui positivamente para o aroma da cachaça (NASCIMENTO et al., 2008; MARINHO e MAIA, 2016).

2.4.1.4. Álcoois superiores

Os principais álcoois superiores encontrados nas cachaças são os álcoois isoamílicos (3-metil-1-butanol e 2-metil-1-butanol), isobutílico (2-metil-1-propanol), e n-

propílico (1-propanol) (CARDOSO, 2013). São o maior grupo de substâncias voláteis em bebidas destiladas, formados por mais de dois átomos de carbono, originados durante o processo oxidativo. Esses também podem ser provenientes das transformações dos aminoácidos durante o processo de fermentação, devido à baixa atividade das leveduras, às altas temperaturas e ao baixo pH do mosto. Apresentam odor característico de flores, e juntamente com os ésteres, são responsáveis pelo *flavor* da cachaça.

2.4.1.5. Furfural e hidroximetilfurfural

O furfural e o hidroximetilfurfural (HMF) são aldeídos furânicos resultantes da decomposição química de carboidratos, podendo aparecer no caldo de cana. Estes podem ser formados, quando a colheita é precedida da queima da folhagem, a qual pode acarretar a desidratação parcial de uma pequena fração de açúcares presentes. A desidratação parcial das pentoses leva à formação de furfural (2-furfuraldeído) e a desidratação das hexoses à hidroximetilfurfural (5-hidroximetil-2-furfuraldeído) (NOVAES et al., 1974). O furfural também pode ser formado pela pirogenação de matéria orgânica depositada no fundo dos alambiques. Nas cachaças envelhecidas, o furfural pode ser oriundo da ação de ácidos sobre as pentoses e seus polímeros (hemiceluloses), provenientes da madeira usada na construção de tonéis (YOKOYA, 1995). Estes compostos são importantes indicadores de qualidade da bebida, pois provocam mudanças no sabor e podem também afetar a saúde do consumidor (MELO et al., 2016).

2.4.2. Contaminantes orgânicos

Dentre os componentes voláteis presentes em cachaca, alguns são indesejáveis por causarem efeito adverso a saúde, tais como, o álcool metílico, a acroleína, os álcoois sec-butílico e n-butílico e o carbamato de etila.

2.4.2.1. Álcool metílico

O álcool metílico (metanol) é indesejável na cachaça. Este pode ser originado da degradação da pectina, polissacarídeo presente no bagaço da cana-de-açúcar, mas mais abundante na fermentação de frutas ricas em pectina. A pectina é formada pela associação de centenas de moléculas de ácidos galacturônico, que possuem fragmentos de moléculas de metanol, as quais são liberadas durante o processo de

fermentação por meio de hidrólise (ácida ou enzimática). No organismo, o metanol é oxidado a ácido fórmico e, posteriormente, a CO₂, provocando acidose grave (diminuição do pH sanguíneo), afetando o sistema respiratório, podendo levar ao coma e até mesmo à morte. A ingestão, mesmo em quantidades reduzidas, por longos períodos de consumo, pode ocasionar cegueira e morte (CARDOSO, 2013b).

2.4.2.2. Acroleína

A acroleína (2-propenal) é um aldeído insaturado, que têm sido encontrado na cachaça e outras bebidas destiladas. É formada na etapa da fermentação ou durante a destilação, pela presença de glicerol no mosto e catalisada por ácidos a quente, quando em contato com superfícies metálicas do alambique. Tanto na fermentação, quanto na destilação ocorre desidratação do glicerol. Esta reação de desidratação do glicerol à acroleína ocorre pela dupla desidratação do glicerol: na primeira ocorrendo a produção dos intermediários 1,3-propenodiol e 3-hidroxi-propionaldeído, que, ao sofrerem uma nova desidratação, produzem acroleína (CARRIÇO, 2012; CARDOSO, 2013).

A acroleína tem odor pungente e propriedades lacrimejantes. O odor picante deste composto foi relatado desaparecer rapidamente em uísque, porque reage com álcool no destilado para formar acetal. O produto final da reação é o 1,1,3-trietoxipropano, que é relativamente estável em bebidas destiladas (NYKÄNEN e NYKÄNEN, 1991) e possui perfil aromático de notas frutadas (MADREIRA, 2010). Segundo este mesmo autor, em aguardente de sidra foi relatada a sua redução pela degradação antes dos quatro meses de maturação.

2.4.2.3. Álcoois sec-butílico e n-butílico

Os álcoois sec-butílico e n-butílico são formados por mais de dois átomos de carbono, originados durante o processo oxidativo. Assim como os álcoois superiores, também podem ser provenientes das transformações dos aminoácidos durante o processo de fermentação, devido à baixa atividade das leveduras, às altas temperaturas e ao baixo pH do mosto (CARDOSO, 2013b). Com o aumento do número de carbonos, o aroma modifica-se substancialmente e os álcoois tornam-se oleosos; alguns deles lembram aroma de flores.

2.4.2.4. Carbamato de etila

O carbamato de etila foi incorporado recentemente à lista de substâncias controladas pela legislação brasileira da cachaça, devido a indícios de potencial tóxico/carcinogênico.

Em 2005, foi publicada a Instrução Normativa (IN) nº 13, de 29 de junho de 2005 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) quando foi apresentado pela 1ª vez, com o estabelecimento do limite de carbamato de etila em cachaça em 150 µg/L (BRASIL, 2005). Nove anos depois da publicação desta IN, o MAPA, através do Programa Nacional de Monitoramento da Qualidade da Cachaça e Aguardente de Cana (PNM-Cachaça) e tendo como base o trabalho intitulado 'Avaliação do risco populacional de câncer no Brasil por exposição ao carbamato de etila em bebidas alcoólicas' publicou a Instrução Normativa nº 28 de 11/08/2014 (BRASIL, 2014) com um novo limite para carbamato de etila, o qual passou a vigorar em quantidade não superior a 210 µg/L, passando agora, a ser uma exigência legal, sendo que os produtores de cachaças serão fiscalizados e punidos, caso o produto esteja acima do limite estabelecido.

Desde 2007, o *International Agency for Research on Cancer* - IARC inclui o carbamato de etila no grupo 2A: provavelmente carcinogênicos. Esta categoria é utilizada quando existe uma evidência limitada de carcinogênese em humanos e provas suficientes de carcinogenicidade em animais experimentais (IARC, 2010).

LACHENMEIER et al. (2009) relataram que, além de carcinogênico, o carbamato de etila é um agente tóxico em fígado de humanos. Experimentos com animais apontaram interações complexas do etanol com o carbamato de etila na diminuição da primeira depuração hepática. Vale notar que, à exceção do Canadá, esse parâmetro ainda não foi inserido nas exigências legais para bebidas alcoólicas de nenhum outro país.

2.5. Qualidade sensorial relacionada à composição volátil da cachaça

A definição das substâncias de impacto sensorial que compõem uma bebida destilada é fundamental no monitoramento da produção, na modificação de suas características e para o controle de sua qualidade. Em bebidas destiladas, o maior responsável por compostos de "flavor" são os componentes voláteis (NYKÄNEN e NYKÄNEN, 1991; JANZANTTI et al., 2004). Entretanto, as características de odor dos compostos voláteis dependem de suas concentrações, da forma que quantidades muito

elevadas podem modificar as características de odor consideradas agradáveis para extremamente desagradáveis (NÓBREGA, 2003).

CARDOSO (2013a), ao correlacionar a qualidade sensorial e a composição química da cachaça, observou que o teor alcoólico é determinante na avaliação do sabor de álcool e ainda que influencia na percepção do gosto doce, percepção gustativa cítrica e queimação. Neste caso, a percepção sensorial de queimação, sugere estar associada à sensação de calor nas papilas gustativas promovida pelo álcool. Já em relação ao gosto doce, possivelmente poderia ressaltar ou mascarar essas percepções de acordo com sua concentração, ou seja, cachaças com sabor alcoólico elevado poderiam ser consideradas menos doces.

O acetaldeído e a acroleína merecem destaque tanto no que diz respeito aos supracitados efeitos tóxicos associados à classe dos aldeídos, quanto a sua influência sobre o aroma da cachaça (ALCARDE, 2014). O acetaldeído possui um limiar de odor de 10 µg/L em água e de 50 µg/L no ar, com odor “pungente” quando concentrado e nota de “fruta” quando diluído. A acroleína possui um limite de detecção de 160 µg/L no ar, com odor desagradável de “ranço” (MOREIRA et al., 2012).

O éster acetato de etila, majoritário na cachaça, possui limiar de odor em água de 1.000 µg/L, e de acordo com LEE et al. (2001), em treinamentos sensoriais para uísque, sua referência olfativa é associada ao odor desagradável de solvente.

O lactato de etila tem sido amplamente estudado e parece ser um éster importante para o incremento aromático para a qualidade de cachaças. É possível que o lactato de etila tenha alguma contribuição positiva para o aroma das bebidas alcoólicas e, ainda que, em altos teores certamente pode mascarar outros aromas presentes na cachaça (NASCIMENTO et al., 2008).

Os álcoois superiores (álcoois n-propílico, isobutílico, isoamílicos), possuem grande influência sobre o sabor das bebidas alcoólicas, apresentando odores característicos (ALCARDE, 2014). O álcool isoamílico, por exemplo, tem seu odor caracterizado como “uísque” e “malte”, além de “alcoólico”, “vínico”, “banana” e “doce” (NÓBREGA, 2003). Alguns álcoois superiores com mais de cinco átomos de carbono, por exemplo, 2-feniletanol, lembram o odor de “flores”. Os álcoois superiores não são importantes apenas devido aos seus odores característicos, mas também pela ação solvente sobre outras substâncias aromáticas, interferindo nos seus coeficientes de atividade e, dessa forma, nos seus limiares de odor (MOREIRA et al., 2012).

2.6. Melhoria da cachaça em relação aos componentes voláteis

Com as novas exigências mercadológicas e preocupação com a saúde do consumidor, tem-se aumentado a busca por maior padronização e melhoria na qualidade da cachaça. Procedimentos como bidestilação ou redestilação, envelhecimento e tratamento com carvão ativado, têm sido adotadas a fim de suprir a necessidade de produtos que apresentem melhor qualidade sensorial (DUARTE, 2009; SANTOS et al., 2016). Dentre as alternativas para melhoria da qualidade da cachaça, foi colocado recentemente em processo de registro de pedido de patente³, um equipamento denominado alambique guilhotina, que tem como objetivo a otimização da qualidade sensorial de bebidas destiladas já prontas, através do ajuste da composição química.

2.6.1 Bidestilação

A bidestilação ou redestilação é uma técnica que visa reduzir compostos indesejados normalmente na cachaça. O processo consiste na destilação de uma cachaça, fazendo uma nova separação das frações cabeça e cauda (PAULA et al., 2014).

Em relação à cachaça proveniente de uma única destilação, o processo de bidestilação permite reduzir a acidez, os teores de aldeídos e de cobre, tornam o sabor e aroma mais agradáveis. Obtêm-se uma melhor padronização do perfil dos componentes secundários com seletividade das frações desejadas, além da redução ou eliminação de outros compostos indesejáveis, como metanol, furfural e carbamato de etila (NOVAES, 1994; FORLIN, 2005; NOGUEIRA et al., 2013)

Atualmente, no mercado existem várias marcas de cachaça que adotam o processo e o conceito de cachaça bidestilada no rótulo, acreditando que estão agregando valor a marca e que este conceito será associado pelo consumidor a uma cachaça de melhor qualidade, mas a maioria das cachaças produzidas no país é obtida através de uma única destilação.

Cardoso (2013) ressalta que a bidestilação consiste em uma operação que acarreta custo de produção. As cachaças obtidas contêm baixos teores de componentes secundários o que as tornam pouco aromáticas acarretando produto com

³ Dados do depósito nacional de pedido de patente, junto ao INPI: Número do registro: BR102015017657-0; Data do Depósito: 23/07/2015; Nome do depositante: LABM - Laboratório Amazile Biagioni Maia Ltda – EPP.

características diferenciadas. Com efeito, o processo de bidestilação não é aplicado em cachaças armazenadas ou envelhecidas em madeiras, pois as características oriundas do contato com a madeira são perdidas.

2.6.2. Carvão ativado

O carvão ativado de forma geral inclui uma vasta variedade de material carbonáceo amorfo que apresenta um elevado grau de porosidade e extensa área de superfície. Estes são obtidos a partir de combustão, combustão parcial ou decomposição térmica de uma variedade de substâncias carbonáceas. São obtidos na forma granular e em pó. É o material mais utilizado nos processos de adsorção, pois suas propriedades como área de superfície, distribuição dos tamanhos de poros e capacidade de adsorção faz desse material um adsorvente único que pode ser usado no tratamento de efluentes tanto em líquidos como em gases (NIETO-DELGADO et al., 2011). Estudos com carvão ativado vêm sendo realizados para a redução de contaminantes na cachaça, tanto de compostos inorgânicos como o cobre (LIMA et al., 2006) como compostos orgânicos prejudiciais à saúde e a qualidade sensorial (PARK et al., 2009). Apesar das pesquisas, esse método não foi adotado por muitos produtores. Isso pode estar relacionado com a dificuldade de implantação da técnica em uma escala industrial ou até mesmo pela falta de conhecimento por parte dos produtores. Duarte (2009) reduziu alguns componentes congêneres em cachaças filtradas em carvão comercial. Balarini (2015) diminuiu os níveis de aldeídos em amostras de cachaça através da filtração em carvão ativado, sugerindo que o tratamento pode ser uma boa alternativa na redução desses compostos em situações que se encontrem em altas concentrações, podendo interferir na aceitação da cachaça ou quando estão acima dos níveis legais impostos.

2.6.3 Alambique guilhotina

O alambique guilhotina é um equipamento projetado para melhoria da qualidade da cachaça. Foi colocado recentemente em processo de registro de pedido de patente⁴, e tem como objetivo o ajuste e otimização da qualidade química de bebidas destiladas já prontas.

⁴ Dados do depósito nacional de pedido de patente, junto ao INPI: Número do registro: BR102015017657-0; Data do Depósito: 23/07/2015; Nome do depositante: LABM - Laboratório Amazile Biagioni Maia Ltda – EPP.

O equipamento é caracterizado pela indução controlada de refluxo térmico na bebida, cuja duração é monitorável de modo a gerar compostos voláteis a partir de substâncias indesejáveis que, sem essa etapa, não seriam acumuláveis na fração cabeça. Durante o refluxo, o equipamento propicia evaporação assim como a formação e acúmulo de compostos voláteis na parte superior do tanque. Na segunda etapa, os compostos mais voláteis dentre os vapores acumulados no tanque são extraídos seletivamente, mediante fluxo lento através de coluna inclinada, opcionalmente dotada de enchimento para assegurar ampla superfície contato, favorecendo a condensação dos compostos menos voláteis e, por conseguinte, assegurando a seletividade no recolhimento da fração guilhotinada.

O alambique guilhotina foi concebido como opção para o ajuste da composição química da cachaça já pronta, com economia de tempo e energia, pois não há necessidade de redestilar todo o volume, ainda, o procedimento pode ser aplicado a cachaças armazenadas em tonéis de madeira, sem prejuízo da coloração desenvolvida e sem perda dos componentes oriundos da madeira.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAL

3.1.1. Amostras

Um pool de cachaça envelhecidas ou não, de diferentes regiões do Brasil foi obtido em um total de 600 L. Este volume foi devidamente homogeneizado e caracterizado quanto aos parâmetros teor alcoólico, coeficiente de congêneres: acidez volátil, acetaldeído, acetato de etila, álcoois superiores (álcoois n-propílico, isobutílico, isoamílicos), lactato de etila, furfural, e os contaminantes orgânicos: álcool metílico, acroleína, álcool sec-butílico, álcool n-butílico e carbamato de etila. Em seguida foi transferido para três tanques de aço inoxidável de 200 L cada, dotados de tampa e mantidos à temperatura ambiente até a realização dos experimentos.

3.1.2. Reagentes

Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico, com exceção dos reagentes utilizados na cromatografia gasosa, que eram de grau cromatográfico (Sigma-Aldrich, (Saint Louis, MO, USA), Merck (Darmstadt, Germany) e J. T. Baker (Goiânia, GO).

Foram utilizados como padrão, álcool etílico absoluto (99,9%) da Merck (Darmstadt, Alemanha), e acetaldeído (99,5%), acetato de etila (99,5%), álcool metílico (99,8%), álcool sec-butílico (99,5%), álcool n-propílico (99,5%), álcool isobutílico (99,0%), álcool n-butílico (99,4%), os álcoois isoamílicos: 3-metil-1-butanol (98,0%) e 2-metil-1-butanol (98,0%), lactato de etila (99,0%), acroleína (90,0%), carbamato de etila ($\geq 99,0\%$), adquiridos da Sigma-AldrichCo(Saint Louis, MO, USA). Foram também utilizados furfural (99,0%) da J.T. Baker (Goiânia, GO), e hidróxido de sódio (97,0%) e fenolftaleína (98,0%) da Synth (Diadema, SP).

3.1.3. Carvão ativado

Em um dos experimentos, foi utilizado o carvão ativado granulado 119, fornecido pela empresa Indústria Química Carbomafra S.A. (Curitiba, PR), referência: SA Nº 072/08, com dimensões: 8 x 30 mesh.

3.1.4. Equipamento alambique guilhotina

Foi utilizado o protótipo desenvolvido e disponibilizado pelo LABM Laboratório Amazile Biagioni Maia (Belo Horizonte, MG) com capacidade útil para 70 L (Figura 4).



Figura 4. Foto ilustrativa do Alambique Guilhotina LABM.

3.2. MÉTODOS

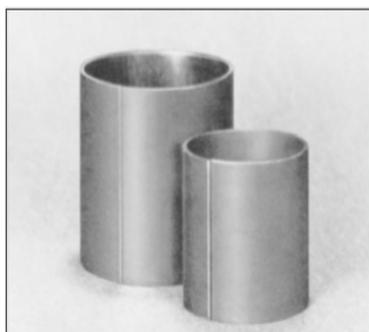
Os experimentos e as análises físico-químicas foram realizados no LABM Laboratório Amazile Biagioni MAIA, Belo Horizonte, MG.

3.2.1. Procedimento de destilação e amostragem

Cada procedimento de destilação no alambique guilhotina foi feito em triplicata, conforme descrito abaixo. Foram transferidos para a panela do alambique guilhotina, 50 L do pool de cachaça. A cachaça era transferida para o equipamento até atingir 25 cm de altura na panela, que era suficiente para cobrir o sensor interno de temperatura, correspondente a 50 L de cachaça. A altura do líquido era aferida antes de iniciar cada experimento.

Em seguida, tampou-se a panela e instalou-se a coluna de acordo com a variável a ser testada, dentre elas, (a) alambique guilhotina original - sem enchimento na

coluna; (b) alambique guilhotina e enchimento completo da coluna com tubos de aço inoxidável; (c) alambique guilhotina e enchimento completo da coluna com *pall ring*; e (d) associação do enchimento completo da coluna com *pall ring* e adição de 150 g do carvão ativado na panela. As características dos enchimentos utilizados estão descritas na Figura 5 e Tabela 5. Neste último caso, o carvão era transferido para a panela após a transferência da cachaça, sendo a panela devidamente fechada.



(a) Tubos de aço inoxidável (tipo *raschig ring*)



(b) *pall ring*

Figura 5. Tipos de enchimento utilizados na parte ascendente (coluna) do alambique guilhotina: (a) Tubos de aço inoxidável (tipo *raschig ring*) e (b) *pall ring*.

Tabela 5. Características dos materiais utilizados como enchimento da coluna do alambique guilhotina

Material	Características
Tubo de Aço Inoxidável (tipo <i>Raschig ring</i>)	Material: aço inoxidável 304 Diâmetro: 1,27 cm (½ polegada) Espessura: 1,2 mm Comprimento: 2,5 cm Fornecedor: Polimetal Ligas e Metais Ltda (Belo Horizonte, MG)
Pall Ring 16 AISI 304	Material: aço inoxidável Diâmetro: 1,59 cm (5/8 polegadas) Espessura: 0,4 mm Comprimento: 1,6 cm Fornecedor: InterPacking Indústria e Comércio Ltda (São Paulo, SP)

Após a montagem e fechamento das conexões do equipamento, ligou-se o compressor, com a válvula de entrada de ar ajustada para aeração branda. A injeção de ar foi mantida durante 20 minutos e então iniciava-se o aquecimento. Quando a temperatura da cachaça na panela atingiu 40°C (cerca de 12 minutos), a injeção de ar foi interrompida, sendo o aquecimento mantido até atingir 75°C (cerca de 30 minutos). Os vapores condensados foram recolhidos à uma taxa de 115 mL/min na saída do condensador até atingir 500 mL. O aquecimento era então desligado, sendo o líquido recolhido identificado como “cabeça”. Após o resfriamento seguido de abertura da panela, a cachaça foi homogeneizada, coletando-se amostra de 1 L, identificada como “cachaça tratada”, para realização das análises. Todas as frações coletadas foram analisadas quanto ao teor alcoólico, acidez volátil, acetaldeído, acetato de etila, álcoois superiores (álcoois n-propílico, isobutílico, isoamílicos), lactato de etila, furfural, e os contaminantes orgânicos: álcool metílico, acroleína, álcool sec-butílico, álcool n-butílico e carbamato de etila.

3.2.2. Métodos analíticos

Todas as análises foram realizadas em duplicata segundo os métodos oficiais de análise descritos abaixo.

3.2.2.1. Teor alcoólico

A determinação do teor alcoólico das amostras foi realizada segundo método descrito pela ABNT NBR 13920 (ABNT, 1997) com uso de alcoômetro e destilação prévia, na temperatura de 20 °C. Foi feita a destilação de 250 mL da amostra em um microdestilador de álcool TE-012-210 TECNAL (Piracicaba, SP). Para determinação do teor alcoólico do destilado, utilizou-se densímetro (alcoômetro) da marca INCOTERM (Porto Alegre, RS), previamente calibrado, com a faixa de medição de: 30 a 40 %v/v (div.0,1) e para medição da temperatura, termômetro da marca INCOTERM, previamente calibrado, com a faixa de medição de: -10 a 50°C (div.0,05) na temperatura de 20 °C. Para determinação do teor alcoólico da amostra identificada como cabeça, foi utilizado um densímetro, transformando a densidade em teor alcoólico a %v/v, com tabela apropriada.

3.2.2.2. Acidez volátil

A acidez volátil foi calculada pela diferença entre acidez total e acidez fixa - método 948.05 (AOAC, 2005). A análise de acidez total foi realizada por titulação da cachaça, utilizando solução de hidróxido de sódio 0,05 mol por litro, previamente

padronizada. A análise da acidez fixa foi feita por titulação do resíduo da cachaça, utilizando solução de hidróxido de sódio 0,01 mol por litro, previamente padronizado.

3.2.2.3. Componentes voláteis

Os componentes voláteis do coeficiente de congêneres: acetaldeído, acetato de etila, lactato de etila, álcool n-propílico, álcool isobutílico, álcoois isoamílicos, e furfural e os componentes voláteis contaminantes orgânicos: álcool metílico, acroleína, álcool sec-butílico e álcool n-butílico foram analisados por cromatografia gasosa com detector de ionização de chamas (CG-FID), conforme instruções do método 15, da Instrução Normativa nº. 24, de 8 de setembro de 2005 (BRASIL, 2005).

Para a análise foi utilizado um cromatógrafo GCROM Geração 8000 equipado com detector de ionização de chamas (CG-FID). A coluna cromatográfica utilizada foi Cwax 20M (30 m x 0,53 mm, 1,0 µm de diâmetro interno) da Ohio Valley (Marietta, OH, USA). A programação de temperatura do forno foi 3 minutos a 35°C (3,0 min), 35-80 °C (5,0 °C/min), 80 °C (3 min), 80-16 °C (6,1 °C/min). As temperaturas do injetor e do detector foram 140°C e 180°C, respectivamente. O volume de injeção foi 2 µL no modo split (1:1) e o gás de arraste foi o nitrogênio (6,0 mL/min).

Soluções-padrão foram preparadas com acetaldeído, acetato de etila, lactato de etila, álcool n-propílico, álcool isobutílico, álcoois isoamílicos (2-metil-1-butanol + 3-metil-1-butanol), furfural, álcool metílico, acroleína, álcool sec-butílico e álcool n-butílico e com solução de padrão interno (1-pentanol). A solução-estoque de padrões continha os componentes voláteis nas seguintes concentrações, em g por 100 mL álcool anidro: acetaldeído: 2,916; acetato de etila: 2,612; lactato de etila: 2,747; álcool n-propílico: 4,030; álcool isobutílico: 3,997; álcoois isoamílicos (álcool 3-metil-1-butanol: 3,717 e álcool-2-metil-1-butanol: 3,708); furfural: 1,784; álcool metílico: 1,748; acroleína: 0,709; álcool sec-butílico: 1,800 e álcool n-butílico: 1,971. A solução de padrão interno continha 1000 mg de 1-pentanol por 100 mL de solução. Alíquotas da solução-estoque foram diluídas em etanol a 40%, obtendo-se concentrações diferentes de soluções padrão; as quais foram utilizadas para construção das curvas de calibração de cada componente. As alíquotas foram preparadas em balões volumétricos de 100 mL, adicionando-se a cada um deles 1 mL da solução de padrão interno, antes da aferição do volume.

As amostras, injeção direta, foram transferidas diretamente para um balão volumétrico de 100 mL, adicionadas de 1 mL da solução de padrão interno. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método acham-se na Tabela 6.

Tabela 6. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) dos componentes voláteis analisados por cromatografia gasosa com detector de ionização de chamas (CG-FID)

Componente	Limite (mg/100 mL etanol)	
	LD	LQ
Acetaldeído	0,30	0,90
Acetato de etila	0,50	1,50
Álcool n- propílico	0,50	1,50
Álcool isobutílico	0,50	1,50
Álcool isoamílico	0,50	1,50
Furfural	0,10	0,30
Álcool metílico	0,50	1,50
Acroleína	0,10	0,30
Álcool sec-butílico	0,50	1,50
Álcool n-butílico	0,10	0,30

3.2.2.4. Carbamato de etila

O carbamato de etila foi quantificado por cromatografia gasosa acoplado a espectrômetro de massas (CG-MS) (ANDRADE-SOBRINHO et al., 2002). Foi utilizado o cromatógrafo a gás da AGILENT GC 4350A, equipado com detector de massas 7036A e injetor automático G4513A, operando no modo de impacto eletrônico com 70eV, com o monitoramento do íon seletivo m/z 62. A coluna cromatográfica utilizada foi a coluna capilar de fase polar (polietilenoglicol esterificada) HP-FFAP (50 m x 0,20 mm x 0,33 µm espessura do filme da fase estacionária). O gás de arraste foi o hélio (Pureza: 99,999%) a um fluxo de 1,5mL/min; A programação da temperatura foi início a 90 °C (2min) elevada a 10 °C/min até 150 °C (0 min) e então elevada a 40 °C/min até 230 °C. A temperatura do injetor era de 230°C e a temperatura do detector era também de 230°C. O volume de injeção foi de 2 µL (injeção direta). Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para o carbamato de etila são respectivamente, 10 e 30 µg/L.

3.2.3. Delineamento experimental e tratamento dos resultados

Todos os experimentos foram realizados usando delineamento do tipo inteiramente casualizado (DIC), com quatro tratamentos e três repetições, sendo todas as análises realizadas em duplicata. Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA 5%) e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação do desempenho do alambique guilhotina quanto à remoção dos componentes voláteis da cachaça

Os resultados obtidos ao se comparar a cachaça antes e após o tratamento em alambique guilhotina estão apresentados na Figura 6 e nas Tabelas 7 e 8. Os dados apresentados na Figura 6 e Tabela 7 referem-se ao produto resultante na panela, ou seja, a cachaça resultante do tratamento (em 49,5 L), enquanto que os dados apresentados na Tabela 8 referem-se ao destilado (0,5 L) retirado da cachaça, correspondente a 1% do volume original de cachaça.

Os teores alcoólicos da cachaça antes e após o tratamento no alambique guilhotina (Figura 6) indicam que houve diminuição significativa do teor alcoólico da cachaça tratada em relação à cachaça controle. Este efeito era esperado, pois a fração cabeça retirada, que correspondeu a 1% do volume original da cachaça, apresentou teor alcoólico de $83,3 \pm 0,2\%$ v/v (Tabela 8). Embora exista diferença do ponto de vista estatístico, em termos percentuais, a redução do teor alcoólico foi de apenas 3,7% e a cachaça tratada em alambique guilhotina continuaria dentro do limite legal para cachaça, que é de 38,0 a 48,0%v/v (BRASIL, 2005).

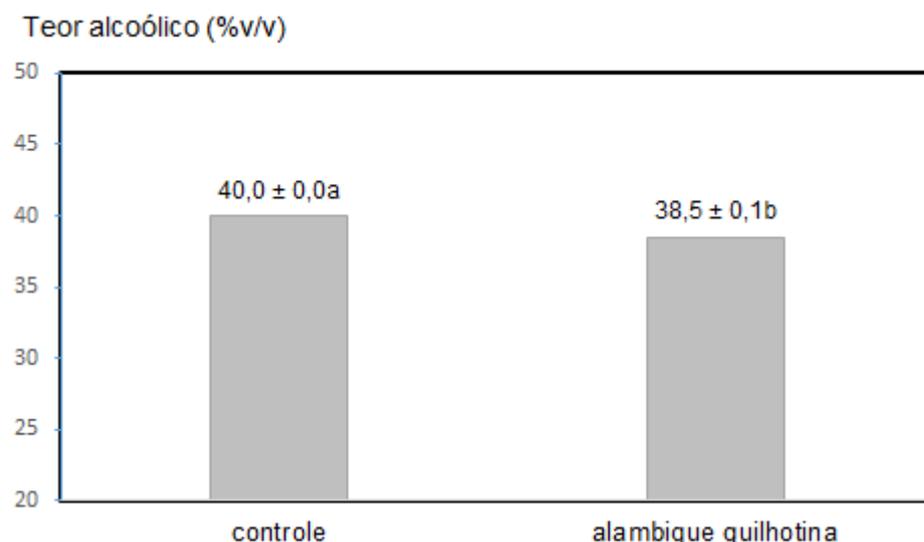


Figura 6. Teores médios e desvio padrão do teor alcoólico da cachaça controle e da fração panela da cachaça submetida ao tratamento no alambique guilhotina.

N= 3 repetições e 2 análises de cada repetição. Sobrescritos diferentes diferem estatisticamente (ANOVA, 5%).

Tabela 7. Teores médios e desvios padrão dos componentes do coeficiente de congêneres e dos contaminantes da cachaça controle e da cachaça submetida ao tratamento no alambique guilhotina

Componentes	Teores médios \pm desvio padrão / tratamento		PIQ Cachaça
	Controle	Alambique guilhotina	
Congêneres (mg/100 mL etanol)			
Acidez volátil, em ácido acético	119,60 \pm 0,00 ^a	125,79 \pm 8,53 ^a	\leq 150
Acetaldeído	26,38 \pm 0,66 ^a	21,76 \pm 0,68 ^b	\leq 30
Acetato de etila	78,37 \pm 1,96 ^a	57,26 \pm 0,47 ^b	\leq 200
Álcoois n-propílico	62,99 \pm 1,57 ^a	63,30 \pm 0,78 ^a	
Álcool isobutílico	43,34 \pm 1,08 ^a	42,55 \pm 0,23 ^a	\leq 360
Álcool isoamílico	127,75 \pm 3,19 ^a	128,02 \pm 1,01 ^a	
Furfural	nd	nd	\leq 5
Lactato de etila	18,87 \pm 0,47 ^a	19,41 \pm 0,45 ^a	-
Contaminantes			
Álcool metílico (mg/100 mL etanol)	2,90 \pm 0,07 ^b	3,63 \pm 0,17 ^a	\leq 20
Acroleína (mg/100 mL etanol)	0,65 \pm 0,02 ^b	3,20 \pm 0,67 ^a	\leq 5
Álcool sec-butílico (mg/100 mL etanol)	3,87 \pm 0,10 ^a	4,01 \pm 0,03 ^a	\leq 10
Álcool n-butílico (mg/100 mL etanol)	0,95 \pm 0,02 ^a	0,98 \pm 0,01 ^a	\leq 3
Carbamato de etila (μ g/L)	125,81 \pm 2,52 ^a	118,40 \pm 1,02 ^b	\leq 210

N= 3 repetições e 2 análises de cada repetição. nd = não detectado (limite de detecção = furfural: 0,1 mg/100 mL de etanol)
Sobrescritos diferentes em uma mesma linha diferem estatisticamente (ANOVA, 5%).

A análise estatística demonstrou não haver diferença significativa no teor de acidez volátil (expressa em ácido acético) entre a cachaça controle e a submetida ao tratamento no alambique guilhotina (Tabela 7).

Os teores de acetaldeído e acetato de etila diminuíram de forma significativa na cachaça tratada no alambique guilhotina em relação a cachaça controle. Em valores percentuais, as reduções nos teores de acetaldeído e acetato de etila foram de 17,5% e 26,9%, respectivamente. Semelhante ao processo de destilação do mosto fermentado em alambique tradicional em que a fração cabeça é rica em acetaldeído e acetato de etila (MAIA et al., 2006, ALCARDE, 2014), no tratamento da cachaça

utilizando o alambique guilhotina, a fração também denominada cabeça desempenhou essa função. Ou seja, estes dois componentes voláteis da cachaça submetida ao alambique guilhotina foram reduzidos em relação à cachaça controle. Na Tabela 8 estão apresentados os teores dos componentes dos coeficientes dos congêneres e contaminantes da fração cabeça da cachaça tratada, confirmando a migração dos teores de acetaldeído e acetato de etila para esta fração.

Tabela 8. Teores médios e desvios padrão do teor alcoólico, dos componentes dos coeficientes congêneres e contaminantes da fração cabeça da cachaça obtida pelo tratamento no alambique guilhotina

Componentes	Teores médios ± desvio padrão
Teor alcoólico (%v/v a 20 °C)	83,3 ± 0,2
Congêneres (mg/100 mL etanol)	
Acidez volátil, em ácido acético	7,20 ± 0,01
Acetaldeído	103,47 ± 3,59
Acetato de etila	478,72 ± 2,54
Álcool n-propílico	56,47 ± 1,77
Álcool isobutílico	51,08 ± 4,99
Álcool isoamílico	98,70 ± 13,31
Furfural	nd
Lactato de etila	0,64 ± 0,19
Contaminantes	
Álcool metílico (mg/100 mL etanol)	nd
Acroleína (mg/100 mL etanol)	11,72 ± 1,76
Álcool sec-butílico (mg/100 mL etanol)	2,65 ± 0,42
Álcool n-butílico (mg/100 mL etanol)	2,77 ± 0,25
Carbamato de etila (µg/L)	nd

N= 3 repetições e 2 análises de cada repetição. nd = não detectado (limite de detecção = furfural: 0,1 mg/100 mL de etanol; álcool metílico: 0,5 mg/100 mL de etanol; carbamato de etila: 10 µg/L).

Apesar dos resultados desses dois parâmetros (acetaldeído e acetato de etila) estarem dentro dos limites legais (BRASIL, 2005), a redução nos respectivos teores

pode trazer benefícios pelo fato desses compostos estarem diretamente associados à qualidade sensorial da cachaça. De acordo com Moreira et al. (2012), como o acetaldeído está associado aos efeitos desagradáveis do consumo excessivo de bebidas alcoólicas (sintomas de intoxicação e “ressaca”), um conteúdo reduzido de acetaldeído na cachaça reflete bebida de qualidade superior. Além disto, o acetaldeído é classificado, de acordo com o IARC - Grupo 2B, como um possível agente carcinogênico em humanos (LACHENMEIER et al., 2009), desta forma, há uma movimentação para que o princípio ALARA (“*As Low as Reasonably Achievable*”) seja aplicado aos níveis de acetaldeído em bebidas, estabelecendo que sejam reduzidos o máximo possível.

Com relação ao acetato de etila, de acordo com Pinheiro (2010), este composto é o principal éster encontrado na cachaça. Em pequenas quantidades, incorpora um aroma agradável de frutas, porém, em grandes quantidades, confere à cachaça um sabor indesejável e enjoativo. Ainda, em treinamentos sensoriais, a referência olfativa do componente acetato de etila é associada a odor de solvente, o que seria indesejável (LEE et al., 2001). Desta forma, uma redução nos teores deste composto seria benéfica à qualidade da cachaça.

Em relação aos teores dos álcoois superiores (álcool n-propílico, álcool isobutílico e álcool isoamílico) (Tabela 7), não houve diferença significativa entre a cachaça controle e a submetida ao alambique guilhotina. Para o lactato de etila também não foi observada diferença significativa (ANOVA, 5%) entre a cachaça controle e a submetida ao tratamento no alambique guilhotina. O furfural não foi detectado em nenhuma das cachaças, controle e na submetida ao tratamento no alambique guilhotina (Tabela 7) e também não foi encontrado no destilado (Tabela 8).

Com relação aos contaminantes inicialmente presentes na cachaça (controle), foi observado um aumento significativo (ANOVA, 5%) nos teores de álcool metílico e acroleína, uma diminuição nos teores de carbamato de etila e não houve alteração significativa para os álcoois sec- e n-butílico na cachaça tratada em alambique guilhotina. O aumento nos teores de álcool metílico e acroleína na cachaça tratada representaram incrementos de 0,73 e 2,55 mg/100 mL etanol, respectivamente. Apesar destes aumentos, os teores na cachaça tratada em alambique guilhotina apresentaram-se em níveis seguros em relação ao limite legal para cachaça (BRASIL, 2005), que são de 20,0 e 5,0 mg/100 mL etanol, respectivamente.

Ao somar teores de acroleína encontrados na cachaça tratada com alambique guilhotina (Tabela 7) e aqueles na fração cabeça coletada (Tabela 8), observa-se que

houve formação de acroleína durante o tratamento da cachaça no alambique guilhotina. Esta reação pode ter sido catalisada pelo aquecimento. Sob estas condições, uma das possíveis vias de formação da acroleína seria pela desidratação do glicerol, presente na cachaça, no contato com as superfícies quentes da coluna de destilação (CARDOSO, 2013). Esta reação de desidratação do glicerol à acroleína ocorre pela dupla desidratação do glicerol: na primeira ocorrendo a produção dos intermediários 1,3-propenodiol e 3-hidroxi-propionaldeído, que, ao sofrerem uma nova desidratação, produzem acroleína (CARRIÇO, 2012). Como a acroleína tem odor pungente e propriedades lacrimejantes, seria interessante a redução e não o aumento deste componente.

Ainda com relação à acroleína, há relatos de que este seria um composto instável ao longo da produção da cachaça. De fato, Madreira (2010) relatou que o odor picante deste composto desapareceu rapidamente em bebidas alcoólicas (uísque e aguardente de sidra), sendo o produto final da reação o 1,1,3-trietoxipropano, que é relativamente estável em bebidas destiladas e possui nota aromática frutada. Desta forma, seria interessante investigar se, ao longo do armazenamento da cachaça submetida ao alambique guilhotina, haveria degradação da acroleína em 1,1,3-trietoxipropano.

Os teores de álcool sec-butílico e álcool n-butílico nas cachaças controle e a submetida ao tratamento no alambique guilhotina não diferiram significativamente (ANOVA, 5%). Desta forma, o tratamento não foi eficiente na remoção destes dois contaminantes orgânicos.

Com relação ao carbamato de etila, diferença significativa (ANOVA, 5%) foi observada ao comparar a cachaça controle com a submetida ao tratamento no alambique guilhotina. Desta forma, o tratamento foi capaz de reduzir em 5,6% esse contaminante. Seria vantajoso se o percentual de redução fosse aumentado, pois, de acordo com LABANCA et al. (2008), em uma avaliação envolvendo 71 amostras de aguardentes mineiras, 78,9% das amostras apresentaram teor de carbamato de etila acima de 400 µg/L.

De forma resumida, o tratamento da cachaça no alambique guilhotina foi eficaz na redução dos teores de acetaldeído, acetato de etila e carbamato de etila em 17,5%, 26,9%, e 5,6%, respectivamente. Não houve variação nos demais parâmetros, entretanto, houve aumento nos teores dos contaminantes álcool metílico e acroleína, o que seria indesejável. Assim sendo, alternativas para melhorar a eficiência do tratamento podem trazer resultados interessantes. Uma opção seria o uso de enchimento na parte ascendente do equipamento, que poderia trazer alguns

benefícios, como o aumento do refluxo térmico da bebida, aumentando o acúmulo de compostos voláteis indesejáveis na fração cabeça.

4.2. Avaliação do efeito de diferentes enchimentos na coluna do alambique guilhotina sobre a eficácia do equipamento

Os resultados obtidos ao se comparar a cachaça antes e após o tratamento em alambique guilhotina utilizando dois tipos de enchimento de coluna (tubos de aço inoxidável e *pall ring*) estão apresentados na Figura 7 e nas Tabelas 9 e 10. Os dados apresentados na Figura 7 e Tabela 9 referem-se aos produtos resultantes na panela do alambique guilhotina, ou seja, a cachaça propriamente dita (49,5 L), enquanto que os dados apresentados na Tabela 10, referem-se aos destilados (0,5 L), correspondente a 1% do volume original de cachaça.

Os tipos de enchimento diferem-se em relação à estrutura física, que reflete em diferentes perdas de carga do material. O enchimento *pall ring* (Figura 5b), possui na parede cilíndrica linguetas voltadas para dentro, sugerindo que ocorra menos perda de carga, ou seja, menor perda de energia do fluido durante o escoamento, em relação ao tubo de aço inoxidável (tipo *raschigring*) (Figura 5a).

Os resultados do teor alcoólico da cachaça antes e após o tratamento no alambique guilhotina utilizando os dois tipos de enchimento de coluna (tubos de aço inoxidável e *pall ring*) estão apresentados na Figura 7. Observa-se que houve diminuição significativa do teor alcoólico das cachaças tratadas em relação à cachaça controle. Esta redução do teor alcoólico da cachaça tratada era esperada, pois as frações cabeça retiradas, que corresponderam a 1% do volume original da cachaça, apresentaram teores alcoólicos de 82,8 e 83,5 %v/v a 20 °C, respectivamente, para os enchimentos tubos de aço inoxidável e *pall ring* (Tabela 10). Embora exista diferença do ponto de vista estatístico, em termos percentuais, a redução do teor alcoólico foi de apenas 2,5% e 4,3%, e as cachaças tratadas no alambique guilhotina continuariam dentro do limite legal para cachaça, que é de 38,0 a 48,0%v/v a 20 °C (BRASIL, 2005).

Não houve diferença significativa (teste de Tukey, $p \leq 0,05$) no teor de acidez volátil da cachaça controle e das cachaças submetidas ao tratamento no alambique guilhotina utilizando dois tipos de enchimento de coluna (Tabela 9). De forma similar, não houve diferença significativa entre os tratamentos e a amostra original, para os parâmetros álcoois n-propílico, isobutílico, isoamílico, sec-butílico e n-butílico, e furfural e lactato de etila.

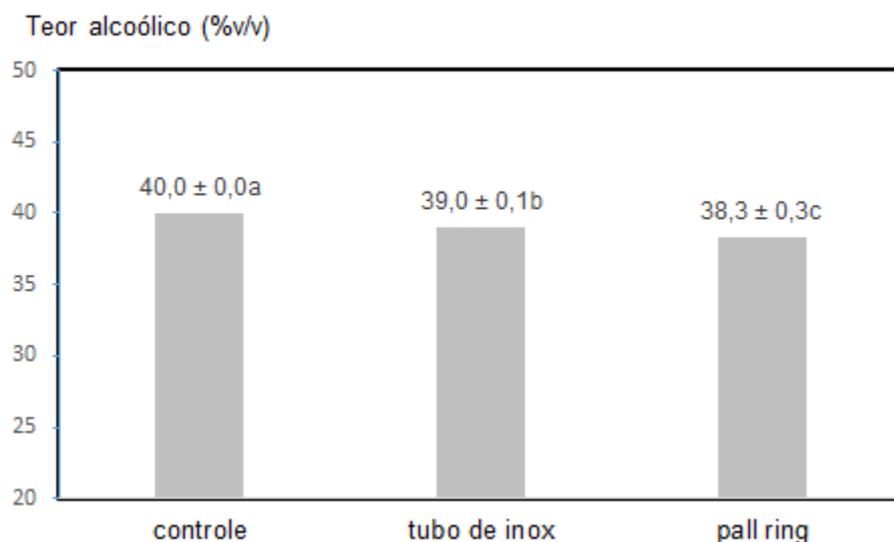


Figura 7. Teores médios e desvios padrão do teor alcoólico da cachaça controle e das cachaças submetidas ao tratamento no alambique guilhotina utilizando dois tipos de enchimento de coluna (tubos de aço inoxidável e *pall ring*).

N= 3 repetições e 2 análises de cada repetição. Sobrescritos diferentes diferem estatisticamente (teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

Estes resultados indicam que os mesmos parâmetros foram afetados pelo tratamento no alambique guilhotina, tanto na ausência como na presença de enchimento na coluna: ou seja, acetato de etila, acetaldeído, álcool metílico, acroleína e carbamato de etila. Por outro lado, a eficiência na remoção destes componentes foi afetada pelo uso ou não de enchimento e do tipo de enchimento.

Os teores de acetaldeído e acetato de etila foram reduzidos de forma significativa (teste de Tukey, $p \leq 0,05$) na cachaça tratada no alambique guilhotina utilizando os dois tipos de enchimento de coluna em relação a cachaça controle, sendo a redução maior ao se utilizar o enchimento *pall ring*. Em valores percentuais, as reduções dos teores de acetaldeído e acetato de etila foram maiores do que no alambique guilhotina sem enchimento de coluna (Tabela 11). Os percentuais de redução utilizando o enchimento de tubo de aço inoxidável foram de 22,1% para o acetaldeído e 31,4% para o acetato de etila. Utilizando o enchimento *pall ring*, os percentuais de redução aumentaram para 38,6% e 47,8%, respectivamente. Estes resultados indicam que o *pall ring* foi mais eficiente na remoção destes componentes quando comparado aos demais tratamentos.

Tabela 9. Teores médios e desvios padrão dos componentes do coeficiente de congêneres e dos contaminantes da cachaça controle e das cachaças submetidas ao tratamento no alambique guilhotina utilizando dois tipos de enchimento de coluna (tubo de aço inoxidável e *pall ring*)

Componentes	Teores médios \pm desvio padrão / tratamento			PIQ Cachaça
	Controle	Tubo de aço inoxidável	<i>pall ring</i>	
Congêneres (mg/100 mL etanol)				
Acidez volátil, em ácido acético	119,60 \pm 0,00 ^a	126,98 \pm 5,74 ^a	126,14 \pm 6,21 ^a	\leq 150
Acetaldeído	26,38 \pm 0,66 ^a	20,55 \pm 0,52 ^b	16,21 \pm 0,33 ^c	\leq 30
Acetato de etila	78,37 \pm 1,96 ^a	53,74 \pm 1,48 ^b	40,88 \pm 1,64 ^c	\leq 200
Álcool n-propílico	62,99 \pm 1,57 ^a	63,07 \pm 2,60 ^a	62,57 \pm 1,05 ^a	
Álcool isobutílico	43,34 \pm 1,08 ^a	42,96 \pm 1,14 ^a	42,82 \pm 0,67 ^a	\leq 360
Álcool isoamílico	127,75 \pm 3,19 ^a	128,74 \pm 3,28 ^a	126,71 \pm 3,93 ^a	
Furfural	nd	nd	nd	\leq 5
Lactato de etila	18,87 \pm 0,47 ^a	17,80 \pm 0,37 ^a	18,03 \pm 1,25 ^a	-
Contaminantes				
Álcool metílico (mg/100 mL etanol)	2,90 \pm 0,07 ^b	3,45 \pm 0,36 ^{a,b}	3,85 \pm 0,17 ^a	\leq 20
Acroleína (mg/100 mL etanol)	0,65 \pm 0,02 ^b	1,04 \pm 0,11 ^a	0,96 \pm 0,06 ^a	\leq 5
Álcool sec-butílico (mg/100 mL etanol)	3,87 \pm 0,10 ^a	3,85 \pm 0,06 ^a	3,25 \pm 0,52 ^a	\leq 10
Álcool n-butílico (mg/100 mL etanol)	0,95 \pm 0,02 ^a	0,72 \pm 0,06 ^b	0,73 \pm 0,05 ^b	\leq 3
Carbamato de etila (μ g/L)	125,81 \pm 2,52 ^b	128,54 \pm 2,75 ^b	142,94 \pm 3,01 ^a	\leq 210

N= 3 repetições e 2 análises de cada repetição. nd = não detectado (limite de detecção = furfural: 0,1 mg/100 mL etanol). Sobrescritos diferentes em uma mesma linha diferem estatisticamente (teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

Submetendo os dados de redução percentuais dos componentes ao teste de Tukey ($p \leq 0,05$) observa-se que não houve diferença significativa nos percentuais de redução no alambique guilhotina sem enchimento em relação ao enchimento tubo de inox para o acetaldeído, porém, houve diferença significativa em relação ao enchimento *pall ring*. No caso do acetato de etila, houve diferença significativa na redução deste parâmetro entre os três tratamentos (Tabela 11). Comparando-se os três tratamentos, o enchimento *pall ring* demonstrou melhor performance na redução dos teores de acetaldeído e acetato de etila.

A avaliação da diferença de migração para a fração cabeça dos teores de acetato de etila com relação aos enchimentos, demonstrou haver diferença significativa (ANOVA, 5%) (Tabela 10).

Tabela 10. Teores médios e desvios padrão do teor alcoólico, dos componentes do coeficiente de congêneres e contaminantes da fração cabeça da cachaça obtida pelo tratamento no alambique guilhotina utilizando dois tipos de enchimento de coluna (tubo de aço inoxidável e *pall ring*)

Componentes	Teores médios \pm desvio padrão / tratamento	
	Tubo de aço inoxidável	<i>pall ring</i>
Teor alcoólico (%v/v a 20 °C)	82,8 \pm 0,2 ^a	83,5 \pm 0,3 ^a
Congêneres (mg/100 mL etanol)		
Acidez volátil, em ácido acético	5,42 \pm 0,00 ^a	5,39 \pm 0,04 ^a
Acetaldeído	167,88 \pm 9,90 ^a	170,00 \pm 24,40 ^a
Acetato de etila	415,19 \pm 12,45 ^b	582,20 \pm 24,54 ^a
Álcool n-propílico	59,81 \pm 4,00 ^a	59,14 \pm 2,72 ^a
Álcool isobutílico	54,40 \pm 1,27 ^a	53,74 \pm 1,89 ^a
Álcool isoamílico	108,67 \pm 4,01 ^a	107,14 \pm 7,29 ^a
Furfural	nd	nd
Lactato de etila	1,27 \pm 0,21 ^a	0,38 \pm 0,12 ^b
Contaminantes		
Álcool metílico (mg/100 mL etanol)	nd	1,68 \pm 0,15
Acroleína (mg/100 mL etanol)	6,85 \pm 1,68 ^a	7,16 \pm 1,96 ^a
Álcool sec-butílico (mg/100 mL etanol)	4,62 \pm 0,31 ^a	4,25 \pm 0,10 ^a
Álcool n-butílico (mg/100 mL etanol)	0,78 \pm 0,09 ^a	0,61 \pm 0,11 ^b
Carbamato de etila (μ g/L)	nd	nd

N= 3 repetições e 2 análises de cada repetição. nd = não detectado (limite de detecção = furfural: 0,1 mg/100 mL etanol; álcool metílico: 0,5 mg/100 mL etanol; carbamato de etila: 10 μ g/L). Sobrescritos diferentes em uma mesma linha diferem estatisticamente (ANOVA, 5%).

Conforme mencionado anteriormente, em relação aos teores dos álcoois superiores (álcool n-propílico, álcool isobutílico e álcool isoamílico) (Tabela 9), a análise

estatística comparando a cachaça controle com aquelas tratadas pelo alambique guilhotina utilizando dois tipos de enchimento de coluna (tubo de aço inoxidável e *pall ring*) também demonstrou não haver diferença significativa (ANOVA, 5%). O furfural não foi detectado em nenhuma das cachaças, controle e as submetidas ao tratamento no alambique guilhotina utilizando dois tipos de enchimento de coluna (tubo de inox e *pall ring*) (Tabela 9) e também não foi encontrado no destilado (Tabela 10). A análise estatística com relação ao lactato de etila, demonstrou não haver diferença significativa (ANOVA, 5%) entre a cachaça controle e a submetida ao tratamento no alambique guilhotina utilizando dois tipos de enchimento de coluna (tubo de inox e *pall ring*).

Com relação aos contaminantes presentes na cachaça controle (Tabela 9), também não houve diferença significativa para o álcoolsec-butílico na cachaça tratada em alambique guilhotina utilizando dois tipos de enchimento de coluna (tubo de inox e *pall ring*) comparada ao controle. Entretanto, foi observada uma alteração significativa (teste de Tukey, $p \leq 0,05$) nos teores de acroleína, álcool metílico, álcool n-butílico e carbamato de etila. Os teores de acroleína foram maiores nas amostras submetidas ao alambique guilhotina com ambos os tipos de enchimento comparadas a cachaça controle, mas não diferiram entre si (Tabela 9). Em relação ao álcool metílico a cachaça tratada com o enchimento de coluna tubo de aço inoxidável, apesar de demonstrar tendência ao aumento, não houve diferença significativa comparada ao controle. Entretanto, houve diferença significativa ao utilizar o enchimento de coluna *pall ring* comparada ao controle. Não houve diferença significativa para o álcool metílico ao se comparar os dois tipos de enchimento.

O aumento nos teores de álcool metílico e acroleína na cachaça tratada, foram de 0,55 e 0,39 mg/100 mL etanol, respectivamente, na cachaça com o enchimento de coluna tubo de aço inoxidável e de 0,95 e 0,31 mg/100 mL etanol, respectivamente, na cachaça tratada com o enchimento de coluna *pall ring*. Apesar desses aumentos terem sido observados nos teores de álcool metílico e acroleína, os valores encontrados na cachaça tratada em alambique guilhotina apresentaram-se em níveis seguros em relação aos limites legais para cachaça (BRASIL, 2005), que são de 20,0 e 5,0 mg/100 mL etanol, respectivamente. Os incrementos destes dois parâmetros foram reduzidos quando comparados à cachaça submetida ao alambique guilhotina sem enchimento de coluna.

Os teores de acroleína encontrados nas cachaças tratadas com os dois tipos de enchimento de coluna (tubo de aço inoxidável e *pall ring*) (Tabela 9) e na fração cabeça coletada (Tabela 10), demonstram que houve formação de acroleína durante o

tratamento da cachaça no alambique guilhotina utilizando dois tipos de enchimento de coluna.

Os teores de álcool n-butílico foram reduzidos significativamente (teste de Tukey, $p \leq 0,05$) com os tratamentos utilizando os dois tipos de enchimento em relação ao controle.

Com relação ao carbamato de etila, o tratamento com o enchimento *pall ring* resultou em maiores teores (teste de Tukey, $p \leq 0,05$) comparado ao enchimento com tubos de aço inoxidável e à cachaça controle, não havendo diferença significativa entre estes dois últimos. O teor deste componente foi aumentado em 12,9%, representando um incremento de 17,13 $\mu\text{g/L}$, sugerindo que houve a formação deste composto na cachaça na panela durante o tratamento, possivelmente pela presença de seus precursores nitrogenados, íon cianeto e/ou a presença de compostos insaturados, como citado por LABANCA (2009). Na fração cabeça, de ambos os tratamentos, o teor de carbamato de etila (Tabela 10) está abaixo do limite de detecção do método ($\text{LD} = 10,00 \mu\text{g/L}$).

De forma resumida, o tratamento da cachaça com o uso de enchimento na parte ascendente (coluna) do alambique guilhotina foi eficiente na redução dos teores de acetaldeído, acetato de etila e álcool n-butílico, sendo a redução maior, no caso do acetaldeído e acetato de etila, com o enchimento *pall ring* comparado ao enchimento com tubos de aço inoxidável. Com relação aos contaminantes, ambos os enchimentos apresentaram aumento similar nos teores de acroleína; e o *pall ring* acarretou um aumento maior nos teores de álcool metílico e carbamato de etila, comparado aos tubos de aço inoxidável.

Assim, o enchimento da coluna com *pall ring*, mais eficiente na redução dos teores de acetaldeído e acetato de etila, foi associado à utilização de carvão ativado na panela do equipamento junto com a cachaça a ser tratada. O carvão ativado é um material utilizado com frequência em processos de adsorção química. Estudos com carvão ativado tem sido realizados para a redução de alguns contaminantes na cachaça, compostos orgânicos prejudiciais à saúde, e para a melhoria da qualidade sensorial (PARK et al., 2009). Considerando-se que a associação de carvão ativado com o uso do alambique guilhotina poderia trazer benefícios adicionais na qualidade da cachaça, esta alternativa foi investigada.

Tabela 11. Redução percentual média do acetaldeído e acetato de etila da cachaça obtida pelo tratamento no alambique guilhotina sem enchimento e utilizando dois tipos de enchimento de coluna (tubo de aço inoxidável e *pall ring*) em relação a cachaça controle

Componentes	Valores percentuais (%) de redução em relação aos tratamentos		
	Sem enchimento	Tubo de aço inoxidável	<i>pall ring</i>
Acetaldeído	17,5 ^b	22,1 ^b	38,6 ^a
Acetato de etila	26,9 ^c	31,4 ^b	47,8 ^a

N= 3 repetições e 2 análises de cada repetição.

Sobrescritos diferentes em uma mesma linha diferem estatisticamente (teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

4.3. Avaliação do efeito da associação de carvão ativado ao enchimento da coluna *pall ring* sobre a eficácia do equipamento

Os resultados obtidos ao se comparar a cachaça tratada em alambique guilhotina com enchimento de coluna com *pall ring* com e sem associação com carvão ativado estão apresentados na Figura 9 e nas Tabelas 12 e 13. Os dados apresentados na Figura 8 e Tabela 12 referem-se ao produto resultante na panela, ou seja, a cachaça propriamente dita (em 49,5 L), enquanto que os dados apresentados na Tabela 13 referem-se ao destilado (0,5 L), correspondente a 1% do volume original de cachaça.

Os teores alcoólicos das cachaças tratadas em alambique guilhotina, com enchimento de coluna *pall ring* associado ou não ao carvão ativado, estão indicados na Figura 8. Observa-se que não houve diferença significativa do teor alcoólico da cachaça tratada sem carvão ativado e após a associação com carvão ativado, permanecendo ambas, dentro do limite legal para cachaça, que é de 38,0 a 48,0%v/v a 20 °C (BRASIL, 2005).

Apesar de não terem sido observadas diferenças nos teores alcoólicos, ao comparar os demais resultados obtidos pelo enchimento com *pall ring* associado ou não ao tratamento com carvão ativado, observou-se haver diferença significativa (teste de Tukey, $p \leq 0,05$), nos parâmetros teor de acidez volátil (expressa em ácido acético), acetaldeído, acetato de etila, acroleína, álcool n-butílico e carbamato de etila (Tabela 12).

O uso do carvão ativado associado ao *pall ring* forneceu uma cachaça com menores teores de acidez volátil, acroleína e carbamato de etila e maior teor de álcool

n-butílico comparado ao *pall ring* apenas. Por outro lado, quando comparado com a cachaça original, a tratada com o enchimento *pall ring* e carvão ativado, apresentou menores teores de acetaldeído, acetato de etila, mas maiores teores de álcool metílico e carbamato de etila. O teor de acidez volátil reduziu 4,2% em relação à cachaça controle quando a cachaça foi submetida ao tratamento no alambique guilhotina associado ao carvão ativado.

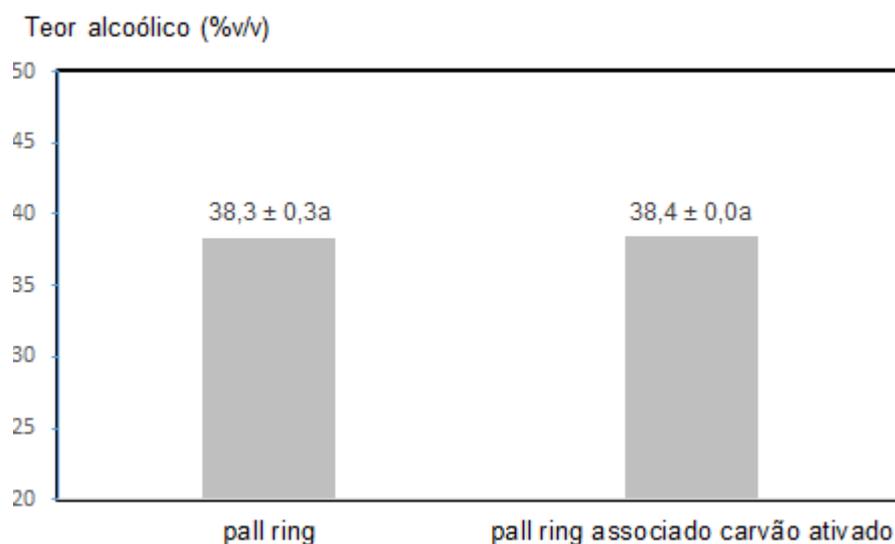


Figura 8. Teores médios e desvio padrão do teor alcoólico da cachaça tratada em alambique guilhotina com enchimento de coluna e após sua associação com carvão ativado.

N= 3 repetições e 2 análises de cada repetição. Sobrescritos diferentes diferem estatisticamente (ANOVA 5%).

Houve um aumento nos teores de acetaldeído e acetato de etila (teste de Tukey, $p \leq 0,05$) com o uso do carvão ativado (Tabela 12). Entretanto, ao se comparar os resultados obtidos com a cachaça controle, em valores percentuais, as reduções dos teores de acetaldeído e acetato de etila ao se associar o carvão ativado foram de 27,2% e 44,0% respectivamente, no tratamento sem carvão ativado, foram de 38,6% para o acetaldeído e 47,8% para o acetato de etila. Desta forma, ao se utilizar o carvão ativado, houve menor eficiência na remoção destes componentes.

Em relação aos teores dos álcoois superiores (álcool n-propílico, álcool isobutílico e álcool isoamílico) e o lactato de etila (Tabela 12), não houve diferença significativa entre tratamentos e a amostra controle (teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

O furfural não foi detectado em nenhuma das cachaças (Tabela 12) e também não foi encontrado no destilado (Tabela 13).

Com relação aos contaminantes presentes na cachaça controle, não houve diferença significativa (teste de Tukey, $p \leq 0,05$) nos teores de álcoois metílico e sec-butílico entre a cachaça tratada em alambique guilhotina com enchimento de coluna *pall ring* e após sua associação com carvão ativado.

Tabela 12. Teores médios e desvios padrão dos componentes do coeficiente de congêneres e dos contaminantes da cachaça tratada em alambique guilhotina, com enchimento de coluna *pall ring* e na associação com carvão ativado

Componentes	Teores médios \pm desvio padrão / enchimento			PIQ Cachaça
	Controle	<i>pall ring</i>	<i>pall ring</i> + carvão ativado na panela	
Congêneres (mg/100 mL etanol)				
Acidez volátil, em ácido acético	119,60 \pm 0,00 ^{a,b}	126,14 \pm 6,21 ^a	114,56 \pm 1,78 ^b	\leq 150
Acetaldeído	26,38 \pm 0,66 ^a	16,21 \pm 0,33 ^c	19,20 \pm 0,74 ^b	\leq 30
Acetato de etila	78,37 \pm 1,96 ^a	40,88 \pm 1,64 ^b	43,89 \pm 0,42 ^b	\leq 200
Álcoois n-propílico	62,99 \pm 1,57 ^a	62,57 \pm 1,05 ^a	61,98 \pm 1,96 ^a	
Álcool isobutílico	43,34 \pm 1,08 ^a	42,82 \pm 0,67 ^a	41,39 \pm 1,43 ^a	\leq 360
Álcool isoamílico	127,75 \pm 3,19 ^a	126,71 \pm 3,93 ^a	123,06 \pm 2,43 ^a	
Furfural	nd	nd	nd	\leq 5
Lactato de etila	18,87 \pm 0,47 ^a	18,03 \pm 1,25 ^a	19,53 \pm 0,60 ^a	-
Contaminantes				
Álcool metílico (mg/100 mL etanol)	2,90 \pm 0,07 ^b	3,85 \pm 0,17 ^a	4,06 \pm 0,15 ^a	\leq 20
Acroleína (mg/100 mL etanol)	0,65 \pm 0,02 ^b	0,96 \pm 0,06 ^a	0,62 \pm 0,06 ^b	\leq 5
Álcool sec-butílico (mg/100 mL etanol)	3,87 \pm 0,10 ^a	3,25 \pm 0,52 ^a	3,65 \pm 0,52 ^a	\leq 10
Álcool n-butílico (mg/100 mL etanol)	0,95 \pm 0,02 ^a	0,73 \pm 0,05 ^b	0,94 \pm 0,05 ^a	\leq 3
Carbamato de etila (μ g/L)	125,81 \pm 2,52 ^c	142,94 \pm 3,01 ^a	132,18 \pm 1,79 ^b	\leq 210

N= 3 repetições e 2 análises de cada repetição.

Sobrescritos diferentes em uma mesma linha diferem estatisticamente (teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

Na cachaça tratada em alambique guilhotina com enchimento de coluna *pall ring* associado ao carvão ativado, o teor de acroleína em relação a cachaça controle, apresentou decremento de 0,03 mg/100 mL etanol. A fração cabeça deste mesmo tratamento (Tabela 13), apresentou em média, 0,74 mg/100 mL etanol de acroleína. Estes resultados sugerem que, apesar de ocorrer formação de acroleína durante o tratamento, este componente foi adsorvido pelo carvão ativado na cachaça da fração panela.

Tabela 13. Teores médios e desvio padrão dos componentes do coeficiente de congêneres e contaminantes da fração cabeça da cachaça tratada em alambique guilhotina com enchimento de coluna *pall ring* e associado ao carvão ativado

Componentes	Teores médios \pm desvio padrão / enchimento	
	<i>pall ring</i>	<i>pall ring</i> + carvão ativado na panela
Teor alcoólico (%v/v a 20 °C)	83,5 \pm 0,3 ^a	84,5 \pm 0,6 ^a
Congêneres (mg/100 mL etanol)		
Acidez volátil, em ácido acético	5,39 \pm 0,04 ^a	5,39 \pm 0,04 ^a
Acetaldeído	170,00 \pm 24,40 ^a	133,81 \pm 7,72 ^b
Acetato de etila	582,20 \pm 24,54 ^b	669,55 \pm 13,46 ^a
Álcoois n-propílico	59,14 \pm 2,72 ^a	53,78 \pm 0,60 ^b
Álcool isobutílico	53,74 \pm 1,89 ^a	46,36 \pm 5,05 ^a
Álcool isoamílico	107,14 \pm 7,29 ^a	93,61 \pm 1,95 ^b
Furfural	nd	nd
Lactato de etila	0,38 \pm 0,12 ^b	1,23 \pm 0,25 ^a
Contaminantes		
Álcool metílico (mg/100 mL etanol)	1,68 \pm 0,15 ^a	1,56 \pm 0,37 ^a
Acroleína (mg/100 mL etanol)	7,16 \pm 1,96 ^a	0,74 \pm 0,14 ^b
Álcool sec-butílico (mg/100 mL etanol)	4,25 \pm 0,10 ^a	3,77 \pm 0,31 ^a
Álcool n-butílico (mg/100 mL etanol)	0,61 \pm 0,11 ^a	0,46 \pm 0,09 ^a
Carbamato de etila (μ g/L)	nd	nd

N= 3 repetições e 2 análises de cada repetição. nd = não detectado (limite de detecção = furfural: 0,1 mg/100 mL etanol; carbamato etila: 10 μ g/L.). Sobrescritos diferentes diferem estatisticamente (ANOVA 5%).

A análise estatística comparando os teores de álcool metílico e sec-butílico entre cachaça tratada em alambique guilhotina com enchimento de coluna *pall ringe* após sua associação com carvão ativado demonstrou não haver diferença significativa pelo teste ANOVA (5%). Desta forma, a associação do tratamento com carvão ativado não foi eficiente na remoção destes dois contaminantes orgânicos.

Com relação ao carbamato de etila, a análise estatística comparando o teor entre a cachaça tratada em alambique guilhotina com enchimento de coluna *pall ring* e após sua associação com carvão ativado demonstrou haver diferença significativa pelo teste ANOVA (5%). O teor deste componente foi aumentado em ambos os tratamentos: 12,9% no enchimento de coluna *pall ring* e 5,1% quando associado ao carvão ativado, representando incrementos de 17,13 µg/L e 6,37 µg/L, respectivamente. Ambos os tratamentos não foram eficientes na remoção deste contaminante orgânico.

A associação do tratamento da cachaça no alambique guilhotina com enchimento de coluna *pall ring* e carvão ativado, não melhorou a performance em relação a redução dos teores de acetaldeído e acetato de etila. Porém, mostrou-se capaz de manter o contaminante orgânico acroleína, em níveis iguais à cachaça controle, mesmo quando sugere-se a formação deste composto durante o tratamento.

5. CONCLUSÃO

O alambique guilhotina, na versão original (sem enchimento da coluna) foi eficiente na redução dos teores de acetaldeído, acetato de etila e carbamato de etila. Entretanto causou um aumento nos teores de álcool metílico e acroleína.

O uso de diferentes enchimentos (tubo de aço inoxidável e *pall ring*) na coluna do alambique guilhotina promoveu um aumento na eficiência da redução dos teores de acetaldeído e acetato de etila, sendo estes maiores ao se utilizar o enchimento *pall ring*. O álcool n-butílico foi reduzido significativamente com o uso de ambos os enchimentos. Houve aumento no teor de acroleína com uso do enchimento tubo de aço inoxidável e aumento nos teores de álcool metílico, acroleína e carbamato de etila para o enchimento *pall ring*.

A associação dos tratamentos alambique guilhotina com enchimento *pall ring* e carvão ativado, não melhorou a performance em relação a redução dos teores de acetaldeído, acetato de etila e álcool n-butílico, entretanto, mostrou-se capaz de manter o contaminante orgânico acroleína, em níveis iguais ao da cachaça controle e reduziu o aumento do teor de carbamato de etila em relação ao tratamento com apenas o enchimento *pall ring*.

O equipamento alambique guilhotina por si só e com a introdução de variáveis (tubos de aço inoxidável, *pall ring* e carvão ativado) mostrou-se eficiente na redução dos componentes voláteis acetaldeído e acetato de etila, podendo ser aplicado para melhoria da qualidade sensorial e toxicológica da cachaça e produção de bebidas alcoólicas por mistura. A escolha da variável a ser utilizada no alambique guilhotina dependerá das características iniciais da cachaça a ser tratada.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 13920 - Aguardente de Cana - Determinação do teor alcoólico, 1997.
- ALCARDE, A. R. **Cachaça: ciência e tecnologia e arte**. Edgar Blucher, São Paulo, 2014.
- ALCARDE, A. R.; MONTEIRO, B. M. S.; BELLUCO, A. E. S. Chemical composition of sugar cane spirits fermented by different *Saccharomyces cerevisiae* yeast strains. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1612-1618, 2012.
- ALCARDE, A.R.; SOUZA, P.A.; BELLUCO, A. E. S. Volatilization kinetics of secondary compounds from sugarcane spirits during double distillation in rectifying still. **Scientia Agricola**, v. 67, p. 280-286, 2010.
- ANDRADE, L. A. B.; CARDOSO, M. B. Cultura da cana-de-açúcar. Lavras: UFLA/FAEPE, 2004.
- ANDRADE-SOBRINHO, L. G.; BOSCOLO, M.; LIMA-NETO, B. D. S.; FRANCO, D. W. Carbamato de etila em bebidas alcoólicas (cachaça, tiquira, uísque e grapa). **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6, p. 1074-1077, 2002.
- AOAC. Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists. 18.ed. Gaithersburg, Maryland, 2005.
- BALARINI, H. B. Avaliação dos processos de redestilação e purificação com carvão ativado nas qualidades sensoriais e físico-químicas da cachaça. TCC (Trabalho de conclusão de curso em Farmácia Bioquímica). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2015.
- BARBOSA, E. A.; SOUZA, M. T.; DINIZ, R. H. S.; GODOY-SANTOS, F.; FARIA-OLIVEIRA, F.; CORREIA, L. F. M.; ALVAREZ, F.; COUTRIM, M. X.; AFONSO, R. J. C. F.; CASTRO, I. M.; BRANDÃO, R. L. Quality improvement and geographical indication of cachaça (Brazilian spirit) by using locally selected yeast strains. **Journal of Applied Microbiology**, v. 121, p. 1038-1051, 2016.

- BERRY, D. R. Alcoholic beverage fermentations. In: LEA, A. G. H.; PIGGOTT, J. R. **Fermented Beverage Production**. 1.ed. London: Blackie Academic & Professional, p. 32-44, 1995.
- BOSCOLO, M. BEZERRA, C. W. B.; CARDOSO, D. R.; LIMA NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Identification and dosage by HRGC of minor alcohols and esters in Brazilian sugar-cane spirit. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.11, n.1, p.86-90, 2000.
- BORTOLETTO, A. M. **Influência da madeira na qualidade química e sensorial da aguardente de cana envelhecida**. 230 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade de São Paulo - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2016.
- BORTOLETTO, A. M.; ALCARDE, A. R. Congeners in sugar cane spirits aged in casks of different woods. **Food Chemistry**, v. 139, p. 695-701, 2013.
- BRAGA, V. S. **Influência da temperatura na condução de dois processos fermentativos para produção de cachaça**. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade de São Paulo - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2006.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa n. 13, de 29 de junho de 2005**. Brasília: 2005.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa n. 28, de 28 de agosto de 2014**. Brasília: 2014.
- CARDOSO, D. C. Correlação entre a qualidade sensorial e a composição química da cachaça de alambique nova. 2013. 184 f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas). Universidade Federal de Ouro Preto - Instituto de Ciências Exatas e Biológicas Ouro Preto, 2013a.
- CARDOSO, M. G. Cachaça: Qualidade e Produção. **Boletim Técnico Série Extensão**. v. VIII, n. 53, p.1-26, Lavras, 1999.
- CARDOSO, M. G. **Produção de aguardente**. p. 340. Lavras: UFLA, 2013b.
- CARRIÇO, C. S. **Desidratação do glicerol a acroleína, em fase gasosa, sobre catalisadores derivados do precursor lamelar de estrutura MWW**. 2012. 108 f.

- Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Bahia - Instituto Química, Salvador, 2012.
- CARUSO, M. S. F.; NAGATO, L. A. F.; ALABURDA, J. Avaliação do teor alcoólico e componentes secundários de cachaças. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 67, p. 28-33, 2008.
- CATÃO, C. G.; Paes, J. B.; Gomes, J. P.; Araújo, G. T. Qualidade da madeira de cinco espécies florestais para o envelhecimento da cachaça. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 7, p. 741-747, Campina Grande, 2011.
- CERVIERI JÚNIOR, O.; JÚNIOR, T.; RODRIGUES, J.; GALINARI, R.; RAWET, E. L.; SILVEIRA, C. T. J. D. O setor de bebidas no Brasil. **BNDES Setorial**, v. 40, p. 93-130. Rio de Janeiro, 2014.
- DIAS, S. B.; MAIA, A. B.; NELSON, D. L. Efeito de diferentes madeiras sobre a composição da aguardente de cana envelhecida. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 3, p. 331-334, Campinas, 1998.
- DUARTE, F. C. **Análises das mudanças físico-químicas e sensoriais de cachaça envelhecida e submetida a filtragem com carvão de um filtro comercial**. 2009. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.
- ESPINOZA, L. S. J. Tecnologia de Produção de Cachaça. Minicurso CRQ IV Região, São Paulo, 2006.
- EUROMONITOR INTERNACIONAL: Destilados no mundo: como o Brasil pode aproveitar a globalização das bebidas regionais? Expocachaça, 2016.
- FRANÇA, L. S.; OLIVEIRA, F. M.; FRANÇA JUNIOR, A.; GUIMARÃES FILHO, O.; MEIRELES, W. A. Representação matemática da correlação entre acidez total no vinho e acidez volátil na cachaça. **Revista Agrogeoambiental**, v. 2, p. 25-34, 2011.
- FORLIN, F. J. **Maturação de cachaça em recipientes de poliéster com extrato de madeira de carvalho**. 174 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

- IARC. International Agency for Research on Cancer. **Re-evaluation of some organic chemicals, hydrazine and hydrogen peroxide**. Lyon, 1999. (Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, 71).
- IARC. International Agency for Research on Cancer. **Alcoholic beverage consumption and ethyl carbamate (Urethane)**. Lyon, 2010. (Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, 96).
- IBRAC. INSTITUTO BRASILEIRO DA CACHAÇA. **Brasil e México assinam declaração conjunta para proteção da cachaça e da tequila**. São Paulo, 2015. Disponível em: <<http://ibrac.net/index.php/noticias/noticias-do-ibrac/478-brasil-e-mexico-assinam-declaracao-conjunta-para-protecao-da-cachaca-e-da-tequila>>. Acesso em: jul. 2016.
- JANZANTTI, N. S. **Compostos voláteis e qualidade de sabor de cachaça**. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas. 2004. 179 p. (Tese, Doutorado em Ciência de Alimentos).
- JERÔNIMO, E. M.; SILVA, M. A. Cachaça: uma bebida brasileira. **Pesquisa & Tecnologia**. v. 2, n. 2, São Paulo, 2005.
- LABANCA, R. A.; GLÓRIA, M. B. A.; AFONSO, R. J. C. F. Determinação de carbamato de etila em aguardentes de cana por CG-EM. **Quím. Nova**, v. 31(7), p. 1860-1864, 2008.
- LABANCA, R. A. **Carbamato de etila e seus precursores em aguardente de cana: métodos de análise e suas correlações**. 2009. 207 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos). Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- LACHENMEIER, D. W.; SOHNIUS, E.-M. The role of acetaldehyde outside ethanol metabolism in the carcinogenicity of alcoholic beverages: Evidence from a large chemical survey. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, p. 2903-2911, 2008.
- LACHENMEIER, D. W.; KANTERES, F.; REHM, J. Carcinogenicity of acetaldehyde in alcoholic beverages: risk assessment outside ethanol metabolism. **Addiction**, 2009.
- LÉAUTÉ, R. Distillation in alambic. **American Journal of Enology And Viticulture**. v. 41, n. 1, p. 90-103, 1990.

- LEE, K.Y. M.; PATERSON, A.; PIGOTT, J. R.; RICHARDSON, G. D. Origins of flavour in whiskies and a revised flavour wheel: a review. **Journal of the institute of Brewing**, v. 107, n.5, p-287-313, 2001.
- LIMA, U. A. Aguardentes. In: AQUARONE, E.; LIMA, U.A.; BORZANI, W. (Coord.) **Biotecnologia Industrial: alimentos e bebidas produzidos por fermentação**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. v. 5. p. 145-182.
- LIMA, A. D. J. B.; CARDOSO, M. D. G.; GUERREIRO, M. C.; PIMENTEL, F. A. Emprego do carvão ativado para remoção de cobre em cachaça. *Quím. Nova*, v. 29, n. 2, p. 247-250, 2006.
- MADREIRA, R. R. Elaboración artesana de aguardiente de sidra. III. Maduración. Boletín informativo del SERIDA. *Tecnología agroalimentaria*, n.7, p. 35-38, 2010.
- MAIA, A. B. R. A. Componentes voláteis da Aguardente. STAB - Sociedade dos Técnicos Açucareiros e Alcooleiros do Brasil. v.12, n.6, p. 29-34, 1994.
- MAIA, A. B. R. A.; CAMPELO, E. A. P. **Tecnologia da cachaça de alambique**. Belo Horizonte: SEBRAE/MG; SINDBEBIDAS, 2006. 129 p.
- MAIA, A. B. Diretrizes de boas práticas para fabricação de cachaça de alambique. **LABM - Laboratório Amazile Biagioni Maia**, p. 1-25, Belo Horizonte, 2014.
- MARINHO, L. O. S.; MAIA, A. B. Curso A ciência do *blend*. **LABM - Laboratório Amazile Biagioni Maia**, p. 1-42, Belo Horizonte, 2016.
- MELO, E. M. G.; FERNANDES, J. P. A.; CUNHA, F. A. S.; LIRA, J. O. B.; LIMA, R. A. C.; LIMA, K. M. G.; ALMEIDA, L. F. A new method for determination of total furanic aldehyde compounds in Brazilian cachaça samples using liquid-liquid extraction and UV detection. **Analytical Methods**, v. 8, p. 7047-7053, 2016.
- MIRANDA, M. B.; MARTINS, N. G. S.; BELLUCO, A. E. S.; HORII, J.; ALCARDE, A. R. Qualidade química de cachaças e de aguardentes brasileiras. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 4, p.897-901, 2007.
- MOREIRA, R. F. A.; NETTO, C. C.; DE MARIA, C. A. B. A fração volátil das aguardentes de cana produzidas no Brasil. **Química Nova**, v. 35, n.9, p. 1819-1826, 2012.

- NASCIMENTO, E. S. P.; 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.
- NIETO-DELGADO, C.; TERRONES, M.; RANGEL-MENDEZ, J. R. Development of highly microporous activated carbon from the alcoholic beverage industry organic by-products. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 103-112.
- NYKÄNEN, L.; NYKÄNEN, I. Distilled beverages. In: MAARSE, H. (Ed). Volatile compounds in food and beverages. p. 548-580. New York: Marcel Dekker, Inc., 1991.
- NÓBREGA, I. C. C. Análise dos compostos voláteis da aguardente de cana por concentração dinâmica do “headspace” e cromatográfica gasosa-espectrometria de massas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, p. 210-216, 2003.
- NOGUEIRA, A. M. P.; VENTURINI FILHO, W. G. Aguardentes e cachaça. Botucatu: UNESP, 2013.
- NOVAES, F. V. Noções básicas sobre a teoria da destilação. ESALQ, Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial, 22p., 1994.
- OLIVEIRA FILHO, J. H.; BORTOLETTO, A. M.; ALCARDE, A. R. Qualidade pós-colheita de colmos de cana armazenados e seus reflexos na produção de cachaça. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 19, 2016.
- PARK, S. R.; HA, S. D.; YONN, J. H.; LEE, S. Y.; HONG, K.P.; LEE, E.H.; YEOM, H.J.; YOON, N.G.; BAE, D.H. Exposure to ethyl carbamate in alcohol-drinking and nondrinking adults and its reduction by simple charcoal filtration. **Food Control**, v. 20, p. 946-952, 2009.
- PATARO, C.; GOMES, F.C.O.; ARAÚJO, R.A.C.; ROSA, C.A.; SCHWAN, R.F.; CAMPOS, C.R.; CLARET, A.S.; CASTRO, H.A. Utilização de leveduras selecionadas na fabricação da cachaça de alambique. **Informe Agropecuário**, EPAMIG, Belo Horizonte, v. 23, n. 217, p. 37-43, 2002.
- PAULA, C. A.; RODRIGUES, M. G.; FARIA, J. B. Preferência da cachaça antes e após o processo de redestilação. **Brazilian Journal of Food Nutrition**, Araraquara, 2014.

- PIEPER, H. J.; RAU, T.; ELLER, T.; VOLZ, A. Q. A speedy method to determine acetaldehyde, with particular consideration being given to quality inspection in the manufacture of fruit spirits. **Deutsche Lebensmittel Rundschau**, v. 83, p.35-41, 1987.
- PIGOTT, J.R. (Ed). Distilled beverage flavour. Weinheim: VCA, 1989.
- PINHEIRO, S. H. M. **Avaliação sensorial das bebidas aguardente de cana e cachaça de alambique**. 113 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.
- PORTUGAL, C. B.; SILVA, A. O.; BORTOLETTO, A. M.; ALCARDE, A. R. How native yeasts may influence the chemical profile of the Brazilian spirit, cachaça? **Food Research International**, v.91, p.18-25, 2017.
- RECHE, R. V.; LEITE NETO, A. F.; SILVA, A. A.; GALINARO, C. A.; OSTI, R. Z.; FRANCO, D. W. Influence of type of distillation apparatus on chemical profiles of Brazilian cachaças. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 55, n. 16, p. 6603-6608, 2007
- RIBEIRO, J. C. G. M. Fabricação artesanal de cachaça mineira. *O lutador*, 2.ed., Belo Horizonte, 2002.
- SANTOS, T. M. **Avaliação da influência de bactérias lácticas isoladas na região de Salinas/MG, em fermentações consorciadas com leveduras selecionadas, na composição físico-química e sensorial de cachaças**. 2013, 119 f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.
- SANTOS, V. R.; FARIA, J. B. Efeito da adição de açúcar e do processo de envelhecimento na qualidade sensorial de amostras de cachaça obtidas tradicionalmente e por redestilação. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 19, 2016.
- SCHWAN, R. F. Fermentação. In CARDOSO, M. G. (Ed) **Produção de aguardente de cana-de-açúcar**. UFLA, Lavras, 2006.
- SERAFIM, F. A. T.; SILVA, A. A.; GALINARO, C. A.; FRANCO, D. W. Comparação do perfil químico entre cachaça de um mesmo vinho destiladas em alambiques e colunas. **Química Nova**, v. 35, n.9, p.1412-1416, 2012.

SILVEIRA, L. C. I.; BARBOSA, M. H. P.; OLIVEIRA, M. W. Produção de cana-de-açúcar. **Apostila 86ª Semana do Fazendeiro**, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

SINDBEBIDAS - Sindicato das Indústrias de Cerveja e Bebidas em Geral do Estado de Minas Gerais. **Principais destinos da exportação da cachaça do Brasil até outubro de 2016**, 2016.

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

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

ZACARONI, L.M.; CARDOSO, M.G.; SACK, A.A.; SANTIAGO, W.D.; ANJOS, J.P.; MASSON, J.; DUARTE, F.C.; NELSON, D.L. Caracterização e quantificação de contaminantes em aguardente de cana. **Química Nova**, v. 34, n.2, p.320-324, 2011.