

\*  
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
Faculdade de Engenharia de Alimentos

*Impel.*

AVALIAÇÃO SENSORIAL DESCRITIVA DE AGUARDENTE DE CANA.  
INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO EM SUAS CARACTERÍSTICAS SEN-  
SORIAIS E CORRELAÇÃO ENTRE AS MEDIDAS SENSORIAIS E  
FÍSICO-QUÍMICAS.

\*  
SOLANGE MARÍLIA BEZERRA FURTADO  
Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos

\*  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> MARIA HELENA DAMÁSIO  
Orientadora

*Parecer*

*Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Solange Maria Bezerra Furtado e aprovada pela Comissão Julgadora em 25.05.95*

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título de Doutor em Tecnologia de Alimentos.

*Maria Helena Damásio*

CAMPINAS  
Estado de São Paulo - Brasil  
1995



BANCA EXAMINADORA

*Maria Helena Damásio*

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Helena Damásio  
(Orientadora)

*suplente*

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Amélia Chaib Morais  
(Membro)

*Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva*

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva  
(Membro)

*suplente*

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Hilary Castle de Menezes  
(Membro)

*Roberto Herminio Moretti*

---

Prof. Dr. Roberto Herminio Moretti  
(Membro)

*João Bosco Faria*

---

Prof. Dr. João Bosco Faria  
(Membro)

*Sonia Dedeca da Silva de Campos*

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sonia Dedeca da Silva de Campos  
(Membro)

Campinas, maio de 1995

Aos meus pais, SEVERINO  
e NEUZA (in memoriam).  
À minha família.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pela oportunidade de ser .

À Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Helena Damásio, pela dedicada orientação, incentivo, compreensão e a grande amizade demonstrada durante o desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES / PICD / UFRN, pela concessão de bolsa.

Ao corpo docente e administrativo do Dept<sup>º</sup> de Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos / FEA, pelo apoio e compreensão.

Ao Dept<sup>º</sup> de Tecnologia Farmacêutica e de Alimentos/UFRN, em especial a Prof<sup>ª</sup>. Maria Cleide Ribeiro Dantas de Carvalho e o Prof. Nilsen Carvalho Fernandes de Oliveira Filho, pelo apoio e incentivo.

Ao Prof. Dr. Fernando Valadares Novaes, da Escola Superior de Agricultura “Luis de Queiroz” (ESALQ) de Piracicaba -SP, pelo fornecimento de amostras de aguardente de cana, indispensáveis à realização desta tese.

Ao Prof. Dr. Fernando Mauro Lanças, da USP de São Carlos, pela realização das análises de cromatografia.

Ao Prof. Dr. Zacheu Luis Santos, do Dept<sup>º</sup> de Química / UFRN, pela solidariedade e incansável incentivo científico.

Ao Prof. Dr. Nivaldo Baccan, do Dept<sup>º</sup> de Química / UNICAMP, e sua equipe técnica, que contribuíram para a realização das análises de cobre.

Ao Prof. Dr. Everardo Lima Maia, da Universidade do Amazonas, pelas valiosas sugestões sobre a análise cromatográfica.

À Marcia M. Pivatto, pelo auxílio nas análises estatísticas.

Aos colegas Cecília Maria Rezende Gonçalves de Carvalho, Marcos David Figueiredo de Carvalho, Maria Lúcia Nunes e Valéria Rodrigues Minim, pela inesquecível solidariedade.

À Telma Assad Sallum e Cristiane Alfredo, da secretaria de Pós-Graduação / FEA, pelo permanente apoio.

À Henrique Eduardo Bezerra da Silva, do Dept<sup>º</sup> de Química / UFRN, pela decisiva colaboração sempre solícita e amiga no trabalho de digitação.

Às funcionárias do Laboratório de Análise Sensorial, Cesarina de Araújo e Ana Paula D'Elia Vinhal Ricardo, pelo carinho e constante disponibilidade.

À funcionária Célia Miranda Sousa de Araújo da UFRN, pela colaboração sempre que necessária.

Aos colegas e funcionários da FEA, pela dedicada participação na equipe de provedores.

Aos funcionários das bibliotecas da FEA / UNICAMP e CCS / UFRN, que muito contribuíram com este trabalho.

À todos que de alguma forma contribuíram para a execução desta tese.

## ÍNDICE

	Página
Índice de Tabelas.	iii
Índice de Figuras.	v
Resumo.	vii
Summary.	ix
I. Introdução.	1
II. Revisão de literatura.	4
II.1. Histórico e consumo.	4
II.2. Descrição.	6
II.3. Processamento.	14
II.4. Análises físico-químicas.	15
II.4.1 Acidez e pH.	15
II.4.2. Teor alcoólico.	16
II.4.3. Teor de cobre.	17
II.4.4. compostos voláteis.	20
II.5. Análise sensorial.	22
III. Material e Métodos.	34
III.1. Material.	34
III.2. Métodos.	36

	Página
III.2.1. Determinações físico-químicas.	36
III.2.1.1. Acidez.	36
III.2.1.2. pH.	37
III. 2. 1.3. Teor alcoólico.	37
III.2.1.4. Teor de cobre.	38
III.2.1.5. Compostos voláteis.	39
III.2.2. Avaliação sensorial.	40
III.2.2.1. Condições de teste.	40
III.2.2.2. Preparação e apresentação das amostras.	40
III.2.2.3. Desenvolvimento de Terminologia Descritiva.	40
III.2.2.4. Seleção de atributos e provadores.	41
III.2.2.5. Avaliação das amostras.	41
III.2.3. Análise estatística.	43
III.2.3.1. Análise de compostos voláteis.	43
III.2.3.2. Seleção de atributos sensoriais.	43
III.2.3.3. Seleção de provadores.	43
III.2.3.4. Avaliação sensorial das amostras.	45
III.2.3.5. Correlação entre medidas sensoriais e instrumentais.	45
IV. Resultados e Discussão.	46
IV.1. Determinações físico-químicas.	46
IV.1.1. pH e acidez.	46
IV.1.2. Teor de álcool.	48
IV.1.3. Teor de cobre.	48
IV.1.4. Compostos voláteis.	50

	Página
IV.2. Avaliação sensorial.	59
IV.2.1. Desenvolvimento de Terminologia Descritiva.	59
IV.2.2. Seleção de provadores.	73
IV.2.3. Avaliação das amostras.	77
IV.3. Correlação entre medidas sensoriais e instrumentais.	84
V. Conclusões.	90
VI. Referências bibliográficas.	92

### **ÍNDICE DE TABELAS**

II.1. Consumo de bebidas alcoólicas no Brasil.	7
II.2. Consumo mundial de aguardentes.	8
II.3. Evolução da Produção, Exportação, Importação e Consumo "Per Capita" Nacional de Aguardente (1970 - 1985).	10
II.4. Exportações brasileiras de aguardentes (1977 - 1980).	11
II.5. Algumas listas de descritores de aroma e sabor para whisky e vinho encontradas na literatura.	26
III.1. Modelo de delinamento blocos incompletos balanceados.	44
IV.1. Valores de pH e acidez determinados nas amostras de aguardentes.	47
IV.2. Teores alcoólicos e de cobre nas diferentes amostras de aguardentes de cana de açúcar.	49

	Página
IV.3. Comparação entre o tempo de retenção ( $T_r$ ) e retenção relativa ( $T_{rr}$ ) de padrões e compostos presentes nas amostras de aguardentes de cana.	51
IV.4. Área percentual de cada pico dos componentes voláteis das amostras de aguardentes de cana de açúcar.	52
IV.5. Descritores para aroma criados segundo o método de descrição entrecruzada para aguardentes de cana fracionadas recém destilada e comerciais	60
IV.6. Descritores para sabor criados pelo método de descrição entrecruzada para aguardentes de cana fracionadas, recém destiladas e comerciais.	61
IV.7. Descritores selecionados pelos provadores para aroma e sabor das diferentes aguardentes, através de discussões.	62
IV.8. Análise de Componentes Principais. Autovetor e proporções de variação dos componentes.	68
IV.9. Análise de Componentes Principais. Peso de cada atributo em cada um dos componentes.	69
IV.10. Ordenação dos atributos segundo a análise de componentes principais.	71
IV.11. Análise discriminante por passos. Ordem dos atributos segundo seu poder de discriminação.	72
IV.12. Valores de $F_{amostras}$ para aroma e sabor.	75
IV.13. Valores de $F_{repetições}$ para aroma e sabor.	76

	Página
IV.14. Valores de F da análise de variância para cada atributo e Lambda de Wilk obtido da análise de variância multivariada para todos os atributos.	78
IV.15. Médias para atributos sensoriais	80
IV.16. Equações para cada atributo sensorial em função de vários compostos voláteis.	86
IV.17. Valores de coeficiente de correlação (r) entre atributos sensoriais e percentagem (%) de compostos voláteis.	87
IV.18. Equações para cada atributo em função do composto voláteis que mais se correlaciona	89

## **ÍNDICE DE FIGURAS**

II.1. Fluxograma de processamento de aguardente.	14
III.1. Esquema de obtenção das amostras recém destiladas.	35
III.2. Ficha para o método de descrição entrecruzada.	42
IV.1. Cromatograma dos voláteis da aguardente de cana recém destilada (amostra 5).	53
IV.2. Cromatograma dos voláteis da aguardente de cana recém destilada (amostra 6).	54
IV.3. Cromatograma dos voláteis da aguardente de cana comercial (amostra 8).	55

	Página
IV.4. Projeção bidimensional dos dados obtidos da análise de componentes principais para compostos voláteis.	58
IV.5. Definições dos atributos.	64
IV.6. Ficha para a avaliação sensorial com os descritores obtidos na pré-seleção através de discussões com a equipe.	66
IV.7. Ficha para a avaliação sensorial das aguardentes.	77
IV.8. Projeção bidimensional dos dados obtidos da análise de componentes principais para atributos sensoriais, para os dois primeiros componentes principais.	81
IV.9. Projeção tridimensional dos dados obtidos da análise de componentes principais para atributos sensoriais, para os componentes principais 1 e 3.	82

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo o estudo comparativo entre amostras de aguardentes recém destiladas (sete amostras), obtidas através de destilação intermitente (cinco frações e uma amostra não fracionada em alambique de cobre) e destilação contínua (uma não fracionada em coluna de destilação de aço inoxidável e bandeja de cobre) e, ainda, duas marcas comerciais provenientes da região de Campinas-SP e de Natal-RN. Foram estudadas as propriedades físico-químicas e sensoriais do aroma e sabor das diferentes aguardentes.

A maioria das amostras apresentou valores de acidez e teor alcoólico de acordo com a legislação, fazendo exceção as frações da cauda que apresentaram valores mais altos de acidez volátil e mais baixos de teor alcoólico. As análises dos teores de cobre revelaram concentrações que variaram de 5,43 a 120,00 mg/L, valores esses acima do permitido pela legislação (5 mg/L). Por outro lado, estudando-se os compostos voláteis por cromatografia gasosa, foi detectada a presença de 10 picos, que foram identificados.

Para o estudo das características sensoriais do aroma e sabor utilizou-se a análise descritiva quantitativa. Foi aplicado o método de descrição entrecruzada ("Kelly's repertory grid method"), que possibilitou a obtenção de 126 termos descritores, dos quais 74 foram para aroma e 62 para sabor. Por meio de discussão com os provadores, em presença de algumas amostras referências, foram eliminados termos sinônimos, ou de menor frequência, chegando-se a uma lista de 15 descritores, sendo oito para aroma e sete para sabor. Através da análise de componentes principais e análise discriminante por passos, obteve-se a lista final com oito atributos, sendo cinco de aroma e três de sabor. Os dados da avaliação das nove amostras foram tratados por análise de variância (ANOVA), análise de variância multivariada (MANOVA) e análise de componentes principais. A ANOVA revelou existir diferença significativa entre as amostras ( $p < 0,05$ ) para os atributos aroma de ervas, de perfume e de compostos orgânicos e sabor de álcool e encorpado. A MANOVA, considerando todos os atributos em conjunto, indicou haver diferença significativa ( $p < 0,0001$ ) entre as amostras.

A comparação entre os mapas obtidos com a análise de componentes principais aplicada aos dados dos compostos voláteis e aos dos atributos sensoriais sugeriu que os referidos compostos podem explicar diferenças organolépticas observadas nas diferentes amostras. Em ambos os casos, as amostras não fracionadas encontram-se na mesma região da fração do coração. Porém no mapa para os atributos sensoriais nota-se um maior distanciamento da fração da cabeça por um lado e da cauda por outro, com relação ao restante das amostras. Com relação a estimativa de cada atributo sensorial em função dos compostos voláteis foi aplicada a análise de regressão múltipla, obtendo-se equações com altos valores de coeficiente de determinação ( $R^2 > 0,88$ ); e de regressão simples, obtendo-se equações com coeficientes de determinação bem mais baixos ( $0,137 < r^2 < 0,703$ ).

## SUMMARY

The objective of the present work was a comparative study of newly-distilled aguardent samples (seven), obtained through intermittent distillation (five fractions and a non-fractionated sample in a copper alembic) and by continuous distillation (one not fractionated in a stainless steel distillation column and copper tray) and also two commercial brands from the Campinas-SP region and Natal-RN. The physico-chemical and sensorial properties of aroma and flavour of the different aguardents were studied.

The majority of the samples presented values of acidity and alcoholic content in accordance with the legislation, with the exception of the tail fractions which presented higher values for volatile acidity and lower values for alcoholic content. The analysis of the copper levels showed concentrations that varied from 5.43 to 120.00 mg/L, levels higher than that permitted by the legislation (5mg/L). On the other hand, in the study of the volatile compounds by gas chromatography, 10 identifiable peaks were detected.

To study the sensorial characteristics of aroma and flavour, the quantitative descriptive analysis was used. The "Kelly's repertory grid method" produced a total of 126 descriptive terms, 74 for aroma and 62 for flavour. By discussion with the judges in the presence of some reference samples, synonymous terms and those of reduced frequency, were eliminated, arriving at a list of 15 descriptors, eight for aroma and seven for flavour. By the principal component analysis and stepwise discriminant analysis, a final list of eight attributes was obtained, five for aroma and three for flavour. The data of the evaluation of the nine samples was treated by the analysis of variance (ANOVA), multivariate analysis of variance (MANOVA) and the principal component analysis. The ANOVA test showed a significant difference between the samples ( $p < 0.05$ ) for the attributes aroma of herbs, perfume and organic compounds and for the flavour of alcohol and body. The MANOVA test, considering all the attributes, also showed a significant difference ( $p < 0.0001$ ) between the samples.

A comparison of the maps obtained with the principal component analysis when applied to the data of the volatile compounds, and to the sensorial attributes, suggested that these compounds could explain the organoleptic differences between the different samples. In both cases, the non-fractionated samples appeared in the same region

as the heart fraction. However in the map of the sensorial attributes, one can observe a greater distance of the head fractions on one hand and of the tail fractions on the other, when compared to the remaining samples. To estimate each sensorial attribute as a function of the volatile compounds, the multiple regression analysis was applied and equations were obtained with high values for the determination coefficient ( $R^2 > 0.88$ ). Using simple regression, equations with relatively high determination coefficients were obtained ( $0.137 < r^2 < 0.703$ ).

## I. INTRODUÇÃO

As aguardentes são bebidas alcoólicas fermento-destiladas provenientes de várias matérias primas (AQUARONE, 1983). Em nosso país predomina a aguardente de cana de açúcar, que constitui uma bebida alcoólica destilada de origem genuinamente brasileira.

No período colonial, a aguardente era produzida nas fazendas, em pequenos engenhos. Atualmente as grandes e pequenas destilarias se acham distribuídas em qualquer parte, com uma produção variável de até 1000 L/h.

O consumo de aguardente de cana, é hábito de todas as classes sociais, porém, mais difundido entre a população de menor poder aquisitivo (AGUARDENTE..., 1982). A boa pinga artesanal tem grande procura na zona rural, e pela classe de menor condição sócio-econômica. Entretanto o seu consumo tem se tornado cada vez maior nos centros urbanos e nas classes sociais mais favorecidas, estimulando o crescimento da produção.

A produção nacional por ano é de aproximadamente dois bilhões de litros (FARIA, 1989) e a matéria prima para sua fabricação é cultivada em quase todas as regiões do país. Apesar de sua importância comercial, poucas indústrias de aguardente de cana têm aprimorado a qualidade do seu produto, apenas procurando crescer com o aumento da produção, visando o mercado interno.

Na produção de bebidas destiladas a maioria dos alambiques utilizados é de cobre. Estes têm como desvantagem a presença de cobre como contaminante desse tipo de bebida. Esse tipo de contaminação apresenta menos problemas à nível de mercado interno, uma vez que a legislação permite até 5 mg/L (BRASIL, 1974). Porém, sua eliminação torna-se importante, ao levar-se em consideração a exportação do produto. Algumas tentativas foram realizadas com o objetivo de reduzir ou mesmo eliminar o cobre das aguardentes, utilizando-se alambiques de aço inoxidável, porém, os destilados assim obtidos apresentaram qualidade organoléptica inferior (FARIA, 1990).

A aguardente de cana tem na sua composição a água e o etanol como os componentes de maior percentagem em relação aos demais. O etanol contribui com aproximadamente 7kcal/g na quota calórica, quando completamente metabolizado (KRAUSE & MAHAN, 1991).

Sendo mistura de álcool, água e outros produtos voláteis, deve possuir graduação alcoólica variando entre 38 a 54° GL, segundo a legislação brasileira (BRASIL, 1974). Apesar de basicamente constituídas por álcool etílico e água, as aguardentes apresentam quantidades mínimas de álcoois superiores como propílico, isopropílico, isobutilico e amílico, que são os compostos responsáveis por seu sabor característico (VALSECCHI, 1960).

Vale citar outros trabalhos encontrados sobre aguardente de cana. A maioria aborda aspectos da sua produção (ALMEIDA et alii, 1947; TEIXEIRA, 1956; VALSECCHI, 1960; LIMA, 1964; NOVAIS, 1971; NOVAIS, 1974; BARROS et alii, 1988). Também existem alguns trabalhos sobre a determinação de cobre (ARAUJO & FERREIRA, 1975; SOUZA et alii, 1977; DAHER et alii 1980; FARIA & PURCHET-CAMPOS, 1989; FARIA & LOURENÇO, 1990; NETO et alii, 1994) e outros que identificam os compostos voláteis por cromatografia (ALMEIDA & BARRETO, 1971; ARAUJO & FERREIRA, 1975; GALHIANE, 1988; FARIA, 1989). Porém sobre análise sensorial existem apenas dois trabalhos, onde foram aplicados os testes triangular e de ordenação (FARIA, 1989; FARIA, 1993).

A literatura apresenta ainda trabalhos que relatam termos descritores para bebidas alcoólicas como whisky e vinho (AMERINE et alii, 1983; YONG, 1987; McDANIEL et alii, 1987), porém não há estudos detalhados para os descritores de aguardente de cana de açúcar.

O presente estudo tem como objetivos:

Desenvolver terminologia para avaliação descritiva do sabor e aroma de aguardente de cana.

. Analisar a influência da composição das diferentes amostras de aguardente de cana em suas características sensoriais.

. Estudar a correlação entre as medidas sensoriais e instrumentais do sabor e aroma da aguardente de cana.

## II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

### II.1. Histórico e consumo

As primeiras bebidas alcoólicas destiladas possivelmente se originaram na China. Na Idade Média os árabes levaram a técnica da destilação para a Europa, onde finalmente no século XVI e XVII a destilação do licor fermentado das bebidas alcoólicas tornou-se comum (GUTCHO, 1976).

Entende-se por bebidas alcoólicas destiladas aquelas de maior teor alcoólico que as cervejas e vinhos, obtidas através da destilação de sucos de frutas ou misturas de grãos, fermentados. Os principais compostos, elementos destas bebidas são álcool e água, aos quais se acrescentam substâncias mais complexas, que lhes dão cor, sabor e odor (BENTON, 1975).

Segundo JOHNSON (1988), as aguardentes não se atêm a limites climáticos e culturais, podendo ser elaboradas em qualquer lugar. O autor revelou a existência de uma elite entre as aguardentes, assim como existe entre os vinhos. Também relatou que de vez em quando uma série complexa de condições naturais vem acrescentar-se a um estilo e a um tipo de bebida, que pode ser imitada mas jamais reproduzida. Assim, existem algumas aguardentes que ostentam suas origens geográficas com um escudo de armas e cuja produção, como a do vinho, supõe sempre um trabalho artesanal, sendo também ciência por um lado e arte criativa por outro. O comércio internacional de aguardentes compõe-se, quase que exclusivamente, de aguardente de padrão de qualidade superior.

A aguardente tipicamente brasileira é a obtida da cana de açúcar e recebe várias denominações variando de região para região (NOVAIS et alii, 1971). VALSECCHI (1960) e BENTON (1975) fizeram referência ao "Pequeno Dicionário da Língua Portuguesa" que relaciona 128 sinônimos para aguardente. Entre eles os mais conhecidos são bagaceira, parati e pinga e como verdadeiras designações líricas da caninha de cana estão: dengosa, desmancha-samba, filha-de-senhor-de engenho, meu-consolo, moça-branca, sinhazinha, suor-de-alambique, mãe-de-luanda.

Historicamente, a aguardente de cana é consumida pelos brasileiros desde o período colonial, a princípio pelos escravos e depois por toda a população, inclusive mulheres, conforme atestam vários documentos (GRAVATÁ, 1991). Fabricada no Brasil desde o século XVII, a aguardente inicialmente era feita a partir do caldo de cana ou do mel da cana de açúcar (CASCUDO, 1983).

A cana de açúcar, matéria prima para a produção de aguardente de cana, pertence a família das Gramíneas. Essa gramínea pertencente ao gênero *Saccharum*, própria de climas tropicais e subtropicais, é originária da Ásia e foi introduzida no Brasil por Martim Afonso de Souza, em 1530 (AGUARDENTE..., 1982; BARROS et alii, 1988). O Brasil é o maior produtor mundial de cana de açúcar, seguido da Índia e Cuba (BARROS et alii, 1989). Em nosso país existem duas épocas de colheita da matéria prima para a aguardente de cana: no Norte e Nordeste, de setembro a abril e no Centro-Sul, de maio a dezembro.

A indústria da aguardente localizava-se no meio rural até 1945, com pequeno volume de produção, tecnologia muito atrasada e um produto com características de sabor e aroma os mais variados (LIMA, 1983). Com o aumento da população também aumentou o consumo, o que passou a exigir maior volume de produção. A produção primitiva de 200 a 1000 L diários passou a até 5000 L/h. Como consequência desse aumento de produção, surgiu uma demanda técnica e científica desde a cultura da cana ao engarrafamento da aguardente.

Em nosso país ainda são poucos os estudos no sentido do melhoramento da qualidade da aguardente de cana, uma vez que as indústrias do produto, apesar da tradição e importância, não têm se preocupado com o aspecto qualitativo do mesmo, apenas procuraram crescer em função da produção. Porém, devido às exigências do mercado externo, alguns produtores têm se preocupado com o aspecto da qualidade do produto.

A aguardente de cana vem conquistando anualmente maior espaço no mercado de bebidas alcoólicas. A expansão do seu consumo pelas classes sociais mais e menos favorecidas dos grandes centros é considerável, mesmo sendo produto típico do meio rural (AGUARDENTE..., 1982).

A aguardente de cana é a segunda bebida alcoólica mais consumida no Brasil, as outras com exceção da cerveja, apresentam cifras muito baixas (PINGA, 1988).

De acordo com o levantamento feito pela Associação Brasileira de Bebidas (ABRABE), em 1987 o mercado total de bebidas no país, excluindo a cerveja e vinho de garrafão, apresentava os dados incluídos na Tabela II.1 (PINGA, 1988).

JOHNSON (1988) pesquisou sobre o consumo mundial de aguardente nos anos de 1969, 1975 e 1983 e constatou que a Turquia foi o país de menor consumo "per capita", enquanto a Alemanha Oriental, Hungria e Polônia tiveram maior consumo quando comparados com outros países (Tabela II.2). O Brasil não estava incluído nessa pesquisa, porém segundo dados fornecidos pelo Instituto de Desenvolvimento Industrial de Minas Gerais (AGUARDENTE..., 1982) pode-se observar na Tabela II.3 que o consumo "per capita" pela população brasileira está próximo ao dos países de maior consumo.

O consumo nacional de aguardente tende a crescer, em consequência das mudanças conjunturais e em virtude do elevado preço do produto importado, que favorece o aumento da demanda das bebidas mais tradicionais e de menor custo como os vinhos nacionais e a própria aguardente (BARROS et alii, 1989).

A aguardente, ainda que incipientemente, já faz parte da pauta das exportações brasileiras, tendo atingido vendas no mercado externo da ordem de 2,2 milhões de litros em 1978 (AGUARDENTE..., 1982; Tabela II.4), o que proporcionou cerca de 900.000 dólares de divisas. O Paraguai é o maior importador da aguardente do Brasil e tomando como base o ano de 1980, esse país absorveu cerca de 97% do total das exportações brasileiras do produto. Deve ser registrada a carência de dados estatísticos oficiais sobre o setor de aguardentes, dificultando maiores informações sobre o assunto.

## **II.2 Descrição**

O documento "Complementação dos Padrões de Identidade e Qualidade para Aguardente de Cana ou Caninha" do Ministério da Agricultura (Brasil, 1974), caracteriza o produto da seguinte forma:

### **Definição**

Aguardente de Cana ou Caninha é a bebida cuja graduação alcoólica varia de 38 a 54º Gay Lussac (GL) a 20ºC, obtida do destilado alcoólico simples da cana-de-açúcar.

Tabela II.1 - Consumo de bebidas alcoólicas no Brasil.

Bebidas	Quantidade Cxs. (9 L)	% do Consumo
Cachaça	100.000.000	86,95
Whisky engarrafado no Brasil	300.000	0,26
Whisky nacional	2.000.000	1,73
Vodka	2.500.000	2,17
Rum	1.000.000	0,86
Vinhos de mesa	3.000.000	2,60
Champanhes espumantes	300.000	0,26
Vermutes	2.000.000	1,73
Aperitivos	1.000.000	0,86
Gim	100.000	0,08
Conhaque	2.500.000	2,17
Licores	300.000	0,26
Total	115.000.000	

Fonte: PINGA, 1988.

Tabela II. 2 - Consumo mundial de aguardentes

Países	Consumo per capita (L)		
	1969	1975	1983
Alemanha Oriental	5,00	7,00	9,60
Hungria	4,66	7,00	9,60
Polónia	6,80	9,20	9,60
Luxemburgo	2,20	7,00	8,00
E.U.A.	5,66	6,20	5,72
Finlândia	3,18	5,62	5,66
Holanda	3,76	5,50	5,26
Alemanha Ocidental	5,50	6,02	4,92
Chipre	3,00	3,20	4,60
Nova Zelândia	2,04	3,54	3,38
Grã-Bretanha	1,60	2,94	3,26
Dinamarca	2,20	3,84	3,10
Áustrália	2,40	3,30	3,10
Eire	3,38	4,06	2,80
Tchecoslováquia	4,40	5,76	6,80
U.R.S.S.	7,58	6,60	6,60
Canadá	4,50	6,60	6,30
Bulgária	4,80	5,82	6,08
Espanha	5,00	5,20	6,00
Peru	2,80	2,80	6,00

Tabela II. 2 (continuação)

Países	Consumo per capita (L)		
	1969	1975	1983
Suécia	5,16	5,94	4,50
Bélgica	1,16	3,98	4,34
Suiça	4,06	3,88	4,32
Iugoslávia	6,20	5,60	4,00
França	4,40	4,84	4,00
Romênia	4,40	3,80	4,00
Noruega	2,96	3,68	2,58
Itália	3,40	3,60	2,40
África do Sul	2,22	2,76	2,40
Austrália	2,00	2,40	2,40
Portugal	0,80	1,80	1,60
Turquia	0,60	1,00	1,58

Fonte: JOHNSON, 1988.

Tabela II.3. - Evolução da Produção, Exportação, Importação, e Consumo Per Capita Nacional de Aguardente (1970 - 1985).

Ano	População brasileira (1000 Hab.)	Produção de aguardente (1000 L)	Exportação (1000 L)	Importação (1000 L)	Consumo Per capita (L)
1970	94.509	418.113	335	11	4,42
1971	95.993	464.482	537	25	4,83
1972	98.690	515.992	666	82	5,22
1973	111.433	573.217	1.279	84	5,64
1974	104.243	636.832	1.083	49	6,10
1975	107.145	669.084	1.589	74	6,23
1976	110.125	702.964	1.775	60	6,37
1977	113.209	738.568	2.033	42	6,51
1978	116.393	775.971	2.167	36	6,65
1979	119.670	815.269	1.741	-	6,80
1980	123.032	856.556	1.783	-	6,95
1981	126.329	900.000	-	412	7,27*
1982	129.715	964.980	-	151	7,61*
1983	133.191	1.034.652	-	548	7,96*
1984	136.760	1.109.353	-	29.858	8,33*
1985	140.426	1.189.449	-	35.066	8,72*

\* Estimativa...

Fonte: AGUARDENTE..., (1982).

Tabela II.4 - Exportações brasileiras de aguardente (1977 - 1980).

Países importadores	Unidades (L)					Valor (dolar FOB)				
	1977	1978	1979	1980	1980	1977	1978	1979	1980	1980
Alemanha Ocidental	21.800	12.569	11.200	23.618	9.700	6.020	7.550	17.806		
Bélgica-Luxemburgo	-	-	-	720	-	-	-	1.200		
Bolívia	394.391	25.883	11.667	463	147.968	8.548	4.438	439		
Chile	1.362	30.000	1.200	600	600	12.600	1.080	500		
Dinamarca	-	300	-	60	-	400	-	120		
Espanha	-	630	450	702	-	718	687	1.510		
Estados Unidos	9.438	10.744	10.255	10.605	10.913	13.387	17.306	24.851		
Guiné Bissau	-	120	-	-	-	120	-	-		
Guatemala	-	-	-	75	-	-	-	64		
Itália	1.245	7.980	12.214	40.000	1.042	8.920	11.326	49.920		
Japão	2.890	3.600	11.520	22.749	3.600	2.800	11.414	23.827		
Países Baixos	-	-	-	46	-	-	-	310		
Paraguai	1.602.079	2.071.730	1.678.178	1.722.433	641.568	810.781	561.992	590.314		
Portugal	-	3.600	4.500	-	-	3.000	2.603	-		
El Salvador	-	-	60	-	-	-	80	135		
Tanzânia	-	-	-	456	-	-	-	155		
<b>Total</b>	<b>2.076.612</b>	<b>2.179.749</b>	<b>1.740.500</b>	<b>1.783.022</b>	<b>815.391</b>	<b>687.294</b>	<b>618.776</b>	<b>711.391</b>		

Fonte: AGUARDENTE..., (1982).

## **Destilação**

A destilação deve ser efetuada de tal forma que o destilado tenha o aroma e o sabor dos elementos naturais voláteis contidos no mosto fermentado, derivados do processo fermentativo ou formados durante a destilação.

Os destilados naturais são obtidos somente do mosto fermentado da matéria-prima mencionada na definição do produto.

## **Ingredientes opcionais**

### **1. Água**

A água utilizada na elaboração desse produto deverá ser obrigatoriamente água potável, enfatizando-se as seguintes características de sua composição:

	mg/L
Teor máximo de ferro	0,3
Teor máximo de manganês	0,1
Dureza total, teor máximo em carbonato de cálcio	100,0
Oxigênio necessário para oxidar a matéria orgânica	2,0

### **2. Açúcares**

Sacarose (açúcar refinado ou cristal), que poderá ser substituída total ou parcialmente por açúcar invertido e glicose nas quantidades estabelecidas em lei.

## **Composição**

### **1. Impurezas**

Suas impurezas totais voláteis "não álcool" (soma de aldeídos, ácidos voláteis, ésteres, furfural e álcoois superiores), não poderão ser inferiores a 0,200g e nem superiores a 0,650g por 100ml de álcool anidro.

## 2. Limites das impurezas

Especificamente as impurezas totais voláteis "não álcool" devem obedecer os seguintes limites:

Em g/100 ml de álcool anidrido	Máximo
Acidez volátil, em ácido acético	0,150
Esteres, em acetato de etila	0,200
Aldeídos, em aldeído acético	0,030
Furfural	0,005
Álcoois superiores	0,300

### **Aditivos incidentais**

#### 1. Limite superior de álcool metílico

O produto não poderá conter álcool metílico em quantidade superior a 0,25 mL por 100mL de álcool anidro.

#### 2. Limite de cobre

O produto não poderá conter cobre em quantidade superior a 5 mg por litro.

### II.3. Processamento

O processamento da aguardente de cana de açúcar envolve as etapas apresentadas na Figura II.1.

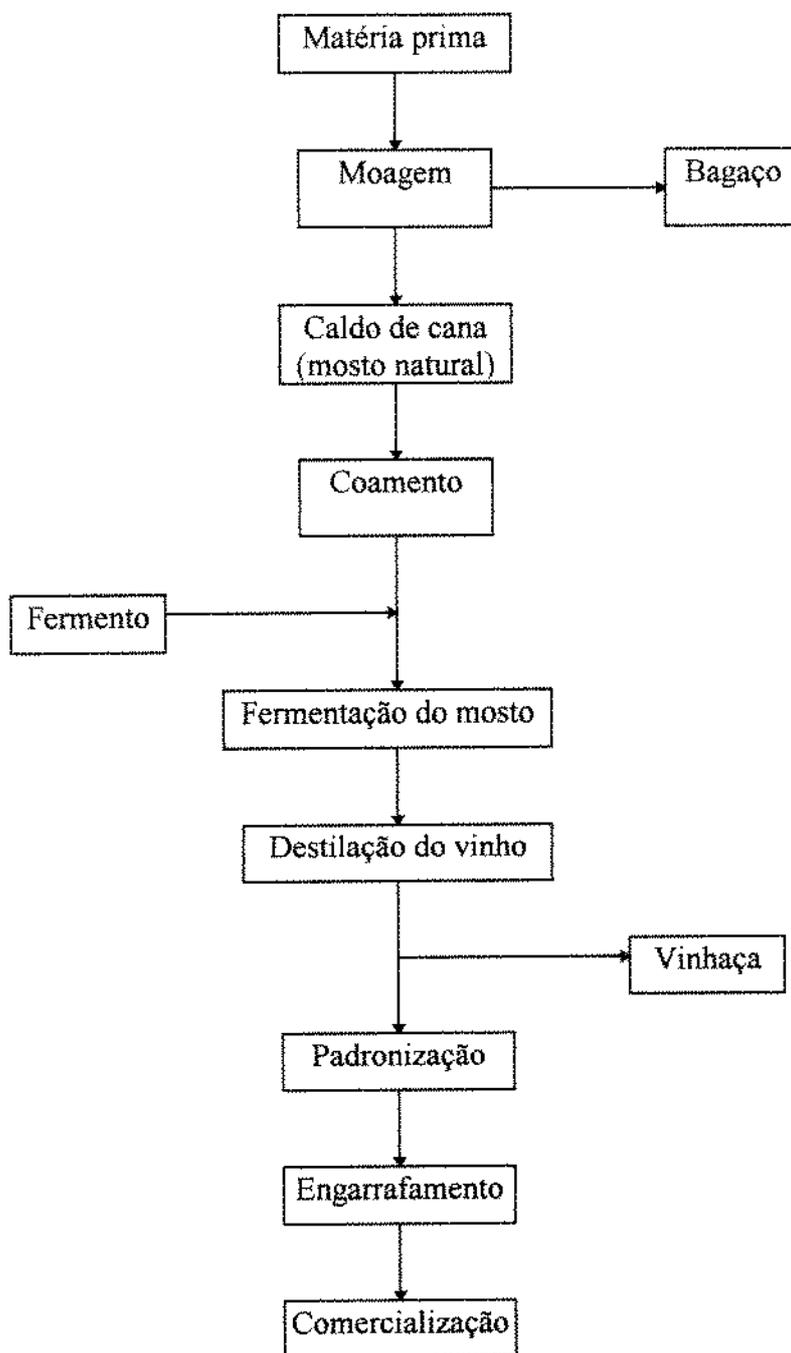


Figura II.1. Fluxograma de processamento de aguardente.

Na obtenção da aguardente as duas principais operações são: fermentação e destilação. Na fermentação, o caldo (mosto natural) é preparado para receber as leveduras responsáveis diretamente pela transformação do açúcar e outras reações que atuam sobre a qualidade final do produto. O tempo de fermentação depende do controle de vários fatores entre eles o processo de fermentação, características do mosto, condições de fermentação e outros (NOVAIS, 1974). O vinho a ser destilado tem composição qualitativa bastante complexa.

A destilação pode ser contínua (também chamada metódica) ou intermitente (também chamada fracionada, periódica ou simples). A destilação contínua é a mais usada nas grandes indústrias (BORGES, 1975). A destilação intermitente é realizada em aparelhos com cargas intermitentes, enquanto a destilação contínua é conduzida por cargas contínuas. Ambas as destilações dão os mesmos produtos: aguardente e vinhaça. A destilação intermitente é realizada em alambiques simples que podem ser de um, dois e três corpos, enquanto a destilação contínua é realizada em colunas de destilação (VASECHI, 1960).

Na destilação do vinho em alambique, pode-se fracionar a aguardente em três produtos mais ou menos distintos: cabeça, coração e cauda. A cabeça é constituída pelos primeiros produtos destilados (mais ou menos 10% do total) e caracteriza-se pelo alto teor de substâncias de menor ponto de ebulição do que o álcool. O coração contém a menor quantidade de impurezas voláteis e constitui a melhor fração do destilado como aguardente. Essa fração é de 80% do total. Por fim obtém-se a cauda, onde o teor de álcool é pequeno em relação a quantidade de água. Essa fração é formada por 10% do total (PINTO, 1988).

## **II.4. Análises físico-químicas**

### **II.4.1. Acidez e pH**

O conhecimento do teor de acidez da aguardente de cana é de grande importância, constituindo um fator de qualidade. O produto final só apresenta boa qualidade quando, durante a fermentação, o aumento da acidez varia entre 30 e 50% da acidez inicial (ALMEIDA et alii, 1947; NOVAIS et alii, 1974).

Durante a fermentação, a acidez aumenta enquanto o pH diminui, devido a formação de ácidos. As variações anormais da acidez total e do pH são devido a presença de contaminantes. Uma acidez final muito maior que a inicial indica uma má fermentação, o que pode ser comprovado pela diminuição do pH (NOVAIS et alii, 1974).

A correção do pH é importante porque estabelece condições adequadas ao processo de fermentação. O caldo proveniente de cana de açúcar normal e madura, apresenta um pH entre 5,0 e 6,0. Portanto, é necessária uma pequena correção para obter um mosto natural (caldo de cana) com pH variável entre 4,5 e 5,5 que é a faixa ótima de pH (AYRES, 1960; NOVAIS et alii, 1971).

#### **II.4.2. Teor alcoólico**

A aguardente de cana de açúcar, produto da fermentação e destilação do caldo de cana, deve, de acordo com a legislação, apresentar um grau alcoólico entre 38 e 54° GL a 20°C (Brasil, 1974).

Segundo ALMEIDA et alii (1947), pela evaporação da água e do álcool origina-se uma diminuição do volume da aguardente contida nos recipientes de envelhecimento, enquanto a graduação alcoólica é profundamente afetada. O álcool e a água evaporam-se com intensidades e proporções diferentes. Esta variação depende das condições ambientais onde se encontram os tonéis para o envelhecimento e se o ambiente é úmido ou seco. A redução do grau alcoólico deve ser evitada para que não ultrapasse o limite de 40° GL, a fim de que a aguardente não perca o sabor característico que adquiriu, e portanto, as características organolépticas que são de grande importância para a cotação comercial da bebida. O método analítico utilizado pelos autores do trabalho em referência, na determinação da graduação alcoólica foi da destilação de 100 ml de aguardente seguido da medição da densidade do destilado a 15°C, através da balança de Mohr-Westphal. Por meio da tabela obteve-se a correspondência entre a densidade e o grau alcoólico expresso em volume e em peso.

Atualmente, o método analítico mais usado é o baseado na determinação do teor alcoólico através do alcoômetro de Gay-Lussac (CACERES et alii, 1981; FARIA, 1989; FARIA & LOURENÇO, 1990).

### II.4.3. Teor de cobre

Os métodos mais utilizados, para a determinação de cobre nas bebidas alcoólicas são os espectrofotométricos na região do visível e, mais recentemente, os de espectrofotometria de absorção atômica. Encontra-se uma certa discordância com relação à necessidade de se realizar ou não a mineralização da amostra para eliminar a matéria orgânica (matriz).

MORÍN et alii (1961) tomaram como base os métodos estabelecidos pela American Brewing Association para análise de ferro e cobre em cerveja, e desenvolveram métodos espectrofotométricos para a determinação de ferro e cobre nos rums, usando os reativos 2,2,bipirídina e di-benzil-di-tiocarbamato de zinco, respectivamente. Na adaptação dos métodos, estudaram alguns aspectos como: curvas de absorção, interferência dos metais, acidez, açúcares e a cor na reprodutibilidade e exatidão das análises. O estudo foi realizado em vinte marcas de rum encontradas no mercado de Porto Rico. Segundo os autores os métodos desenvolvidos não requerem incineração nem tratamento preliminar das amostras, pelo que são precisos e rápidos.

GALLEGO et alii (1981) estudaram por diferentes métodos a avaliação da quantidade real de certos componentes inorgânicos (ferro, cobre, manganês, zinco e chumbo) no vinho e o possível efeito que a presença da complexa matriz pode originar. Para as determinações analíticas utilizaram o espectrofotômetro de absorção atômica Pye-Unicam Sp-1900 e a mineralização da amostra. Inicialmente realizaram ensaios prévios selecionando os vinhos de mesa a fim de terem uma idéia aproximada das quantidades em que poderiam aparecer os elementos minerais e aplicaram o mesmo método que posteriormente utilizariam para as amostras em análise. Nenhum tipo de interferência foi observada nos valores compreendidos entre 7,0 e 13,0 mg/L para o ferro; 0,3 e 1,2 para o cobre e entre 0,3 e 1,2 para o manganês, zinco e chumbo.

Dados da literatura revelam a preocupação dos pesquisadores brasileiros com a contaminação de cobre nas aguardentes de cana, uma vez que, junto com os voláteis, esse contaminante acompanha o produto destilado durante o processo (ARAUJO & FERREIRA, 1975)

Na produção de aguardente de cana são utilizados geralmente alambiques de cobre, o qual apresenta como desvantagem a presença do cobre contaminante nas bebidas. Embora uma pequena contaminação não apresente problema a nível de mercado interno, uma vez que a legislação permite até 5 mg/L (Brasil, 1974), sua eliminação é importante, se pensarmos na exportação do produto. Para equacionar as possibilidades de exportação, torna-se indispensável determinar o teor de cobre, cuja presença não é permitida nos mercados importadores, os quais não toleram nem mesmo a presença de traços desse metal (ARAUJO & FERREIRA, 1975; SOUZA et alii, 1977).

ARAUJO & FERREIRA (1975) analisaram amostras de bebidas alcoólicas destiladas de fabricação nacional (25 de aguardente, 10 de rum, 10 de whisky e 2 de vodca) e estrangeira (Tequila e Canã Añeja). Os resultados das análises de cobre obtidos por método espectrofotométrico, revelaram a presença do cobre em todas as amostras. Para as nacionais, os valores variaram em média de 2,16 mg/L para a aguardente; a 0,30 mg/L para o whisky. Os autores concluíram que o teor encontrado na Tequila de (1,4 mg/L) é inferior a média de cobre das nossas bebidas.

SOUZA et alii (1977) analisaram 10 marcas de aguardente comercializada no Estado de São Paulo. Para as determinações de cobre foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin-Elmer modelo 305 B. Em todas as aguardentes estudadas observaram a presença desse contaminante, sendo que duas apresentaram teores médios relativamente baixos do contaminante (2,35 e 2,57 mg/100 mL), enquanto as demais variaram de 4,05 a 5,55 mg/mL.

DAHER & FREITAS (1980) encontraram teores significativos de cobre nas bebidas alcoólicas destiladas, normalmente acentuados nas aguardentes como resultantes de contaminação no processamento. Nas 15 amostras analisadas através da espectrofotometria de absorção atômica, os teores de cobre situaram-se entre 0,14 a 6,70 mg/L. Apesar da grande variação nos teores de cobre, observaram que apenas quatro das 15 marcas analisadas, ultrapassaram 5,00 mg/L, valor máximo permitido pela legislação brasileira.

FARIA (1989) realizou estudos no sentido de reduzir ou mesmo eliminar o cobre da aguardente, utilizando diferentes tipos de alambiques (cobre, alumínio, aço inoxidável e alumínio com dispositivo de cobre). Os destilados obtidos com os alambiques de alumínio e aço inoxidável apresentaram qualidades organolépticas inferiores, sendo até

consideradas como indesejáveis. Os teores de cobre foram determinados por espectrofotômetro de absorção atômica PERKIN-ELMER modelo 5000 com chama de acetileno e lâmpada de cátodo oco, a 324 nm. Os valores de cobre nas frações de aguardente destiladas em alambique de cobre foram: cabeça 7,8 mg/L; coração 6,3 mg/L e cauda 7,3 mg/L. Nos outros alambiques os valores foram zero.

Considerando que a contaminação por cobre, na maioria das aguardentes nacionais, constitui problema para a sua exportação, FARIA & PURCHET-CAMPOS (1989) estudaram condições de operação que, reduzindo ou mesmo eliminando o cobre, possibilitassem melhores características sensoriais ao produto final. Para tal, fizeram uso de dois alambiques de partes intercambiáveis, um de cobre e outro de aço inoxidável, e verificaram que a contaminação se dá nas partes descendentes do aparelho e que o uso do metal nas partes ascendentes assegura uma aguardente de boa qualidade organoléptica. Utilizaram para as determinações espectrofotômetro de absorção atômica VARIAN AA 175. Os teores de cobre na aguardente obtida com o alambique de cobre foi cerca de 12 mg/L, em alambique com partes descendentes de aço inoxidável e ascendentes de cobre o valor encontrado foi 0,2 mg/L enquanto que, para a obtida com o alambique de aço inoxidável foi observada a ausência do metal.

Baseados na hipótese de que o cobre elimina compostos indesejáveis produzidos durante a fermentação, FARIA & LOURENÇO (1990), realizaram um estudo comparativo da composição de aguardentes de cana destiladas em equipamentos contendo cobre e equipamentos caracterizados pela total ausência desse metal. Para o estudo utilizaram espectrofotômetro de absorção atômica PERKIN-ELMER modelo 5000 e os valores encontrados foram de 6,30 mg/L para o alambique de cobre e ausência no destilado do equipamento sem cobre. Os teores contaminantes resultantes da destilação nos alambiques de cobre foram maiores para a cabeça e cauda dos destilados. Na cauda esses valores foram maiores devido a proporção maior de água e aumento da temperatura ao final da destilação. Enquanto na cabeça os valores foram maiores provavelmente devido a destilação ter sido conduzida a intervalos relativamente longos, o que permitiu a formação de azinhavre e uma maior contaminação das primeiras frações destiladas.

NETO et alii (1994) pesquisaram por espectrofotometria de absorção atômica, usando um HITACHI Z-8100, o teor de cobre em 74 amostras de aguardentes comerciais, destinadas ao consumo interno e à exportação e ainda, 12 amostras de bebidas alcoólicas importadas. Dentro do universo das bebidas nacionais, 26% apresentaram níveis

acima do valor permitido pela Legislação (5mg/L), chegando até ao valor de 14,30 mg/L. Também observaram que o conteúdo médio de cobre encontrado nas 74 amostras de aguardentes foi de 4,19 mg/L, enquanto, as aguardentes destinadas à exportação apresentaram menores concentrações de cobre (0,01 a 5,70 mg/L) e concentração média de 2,13 mg/L. Em relação as bebidas importadas, os autores encontraram um teor de cobre que variou de 0,07 a 4,59 mg/L.

#### **II.4.4. Compostos voláteis**

As bebidas alcoólicas destiladas diferenciam-se entre si devido a composição dos compostos voláteis secundários que são derivados das diversas fontes, incluindo a presença de voláteis dos ingredientes crus e aqueles formados durante o aquecimento e processo de fermentação e ainda outros que resultam do envelhecimento subsequente (PIGGOTT, 1989). Os compostos aromáticos responsáveis pelo aroma e sabor das bebidas são constituídos principalmente por álcoois, aldeídos, ácidos graxos e ésteres (ALMEIDA & BARRETO, 1971).

Nos trabalhos referentes a determinações cromatográficas em bebidas alcoólicas encontrados na literatura, observa-se que as variações na metodologia são principalmente com relação ao método de preparação da amostra antes da injeção e a coluna cromatográfica utilizada.

Para a preparação da amostra de rum, LIEBICH et alii (1970) usaram técnicas de condensação (gelo seco e acetona) e extração. Para a identificação dos componentes, diferentes tipos de colunas empacotadas foram utilizadas.

OUGY & ALMY (1986) usaram os métodos do padrão interno, extração e concentração para análises de conhaque. A identificação dos componentes voláteis foi efetuada em coluna SE-54. No entanto, TAMARY et alii (1986), utilizaram os métodos de injeção direta, extração e purificação para a identificação de compostos sulfurados em bebidas alcoólicas como Awamori. Foram usadas colunas cromatográficas de sílica gel 60 e Lishrospher Si-100.

De acordo com BERRY (1984), o trabalho mais extensivo que existe publicado sobre os compostos voláteis do conhaque, whisky, rum, aguardente, vinho e sherry é do laboratório de Finnish State Alcohol Monopoly. Foi utilizada cromatografia

gás-liquido (GLC) para comparar o nível de compostos orgânicos existentes em seis tipos de bebidas destiladas e fermentadas. Usando uma coluna Carbowax de 20m, separaram e identificaram 38 picos representando em sua maior parte álcoois superiores e esterés. Uma conclusão importante no trabalho foi a de que em geral os mesmos componentes do aroma aparecem entre todas as bebidas fermentadas. Também foi concluído que os principais compostos do aroma são produzidos pela atividade metabólica das leveduras. Várias técnicas empíricas têm sido descritas para distinguir a diferença entre as bebidas alcoólicas. O nível de propanol foi usado com a finalidade de distinguir o rum. A proporção de 2-metil-butanol para 3-metil butanol foi usada para diferenciar conhaque e whisky

ALMEIDA & BARRETO (1971) estudaram qualitativa e quantitativamente os álcoois superiores das aguardentes de cana procedentes de várias regiões do Brasil, através de cromatografia gasosa. Utilizaram coluna de 15 pés de comprimento e 1/8" de diâmetro interno, fase estacionária Hallcomid M18 em Chromosorb W e injeção de 5ml. Foram identificados os compostos voláteis n-propanol, isobutanol e isoamilico em todas as amostras, enquanto 2-butanol e outro composto (provavelmente o 2-metil-2-butanol) foram encontrados em algumas. Com estes compostos identificados por comparação dos tempos de retenção, os autores classificaram as aguardentes como de qualidade inferior quando o teor de n-propanol foi muito elevado e de boa qualidade quando o teor de n-propanol foi menor. Os valores de n-propanol variaram de 7,00 a 65,20 mg/100 mL da amostra, com uma média de 29,83 mg/100mL. A média dos valores para o isobutanol foi de 19,25 mg/100mL.

ARAUJO & FERREIRA (1975) verificaram que os álcoois superiores, juntos com outros componentes secundários, contribuíam para as características organolépticas da aguardente de cana. Para as determinações experimentais utilizaram métodos espectrofotométricos e cromatográficos. As análises cromatográficas foram realizadas após inúmeros ensaios preliminares destinados a obter resultados concordantes e foram estabelecidas as condições de trabalho de acordo com a bebida analisada. Assim, para as aguardentes, os rums e vodcas foram adotadas colunas de aço inoxidável, de 12 pés/18", com Porapak-Q (etil-vinilbenzeno) e para os whisky, foram selecionadas colunas do mesmo material e dimensões, com Carbowax/Chromosorb. Nas determinações foi utilizado um cromatógrafo a gás Perkin Elmer, modelo Hewlet 3370-A, com detector de ionização de chama e registrador Speedomax-H. A cada amostra de bebida, foi adicionada uma quantidade conhecida de padrão interno: metil-isobutilcetona para rum e vodca e n-butanol para rum e whisky. Após os estudos dos métodos espectrofotométricos e

cromatográfico com misturas de padrões de álcoois superiores, observaram uma baixa correlação entre os resultados e concluíram que isto foi devido a presença de elevado teor de n-propanol, não detectado na análise química, em virtude da fraca reação corada com o dimetil-aminobenzaldeído. O teor médio dos álcoois superiores n-propanol e isobutanol (isobutanol + n-butanol) encontrado por esses autores foi de 42,38 e 11,54 g/hL de álcool a 100° GL., respectivamente.

Uma grande similaridade entre a composição qualitativa de bebidas de mesma classe e uma pouca variabilidade da composição quantitativa, foi detectada por GALHIANE (1988), quando estudava amostras de aguardente de cana nacional e de aguardentes de países latino-americanos, como Colômbia e Bolívia. Os componentes voláteis foram analisados por cromatografia gasosa de alta resolução (coluna apolar megabore, diâmetro interno 0,53 mm). O autor concluiu que provavelmente a diferença de sabor seja devido mais a concentração relativa dos vários componentes do que a diferença de componentes.

Os componentes voláteis da aguardente de cana também foram estudados por FARIA (1989), em amostras destiladas em laboratório, de forma fracionada em diferentes alambiques (cobre, aço inoxidável, alumínio e alumínio e cobre). O fracionamento deu origem a três frações que foram analisadas por cromatografia gasosa, em coluna de aço inoxidável de 10'x 18 de diâmetro interno contendo Porapak Q' 80-100 mesh. A análise dos perfis de voláteis revelou a presença de pelo menos cinco picos que podem estar relacionados com o defeito organoléptico observado nas aguardentes destiladas na ausência de cobre.

## **II.5. Análise sensorial**

As bebidas alcoólicas destiladas se caracterizam por sua origem geográfica, tipo de matéria prima usada na produção e padrão de qualidade com a avaliação sensorial do aroma e sabor. Ainda dentro de cada categoria de produto pode existir grande variação no sabor, que pode ser causada pelo tipo de matéria prima e suas proporções, métodos de preparação do material, seleção do tipo de leveduras, condições de fermentação, processo de destilação e técnicas de maturação (PACKOWSKI, 1974).

O processo de fermentação das bebidas alcoólicas inicialmente envolve a transformação de açúcares fermentáveis, que levam a formação dos componentes água e álcool, que são fatores relativamente insignificantes na intensidade do sabor ou palatabilidade, e dos produtos secundários "congêneres" que determinam a característica do sabor no produto final (KONIGSBACHER, et alii 1966; PACKOWSKI, 1974).

Ainda segundo KONIGSBACHER et alii (1966), os álcoois superiores, também chamados "óleos fúseis", constituem o principal grupo responsável pelo sabor das bebidas alcoólicas e resultam da desaminação dos aminoácidos. O sabor das bebidas alcoólicas derivado das matérias primas iniciais e/ou por diferentes mecanismos de reações, entre elas a degradação de Strecker, pode variar durante o processamento.

Poucas informações existem sobre análise sensorial de aguardente de cana. FARIA (1989), estudou sensorialmente amostras de aguardente de cana de açúcar destiladas em diferentes tipos de alambiques; usando o teste Triangular para verificar a diferença de odor entre as amostras e observou diferença significativa, à nível de 5% de significância entre as amostras destiladas em alambiques de cobre e alumínio e alambique de alumínio. Também concluiu que as amostras obtidas em alambique de cobre e alumínio foram consideradas organolepticamente como as melhores. Para comparar a intensidade do odor estranho que apareceu nas amostras, ele utilizou o teste de Ordenação e os resultados obtidos indicaram que no caso dos alambiques de alumínio o referido odor era mais intenso no final da destilação.

Supondo que o defeito organoléptico nas aguardentes de cana destiladas na ausência de cobre estivesse relacionado com a presença de compostos sulfurados, FARIA (1993) realizou estudo comparativo com vistas a relacionar resultados da análise sensorial com os teores de enxofre das aguardentes. As 16 amostras de aguardentes, foram destiladas em alambiques de cobre (4 amostras), aço inoxidável (4 amostras) e alumínio com e sem o dispositivo de cobre (8 amostras). A avaliação sensorial foi efetuada com 15 provadores, utilizando teste triangular para detectar a diferença do odor entre as amostras. Verificou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as amostras destiladas em alambiques de cobre e sem cobre e a preferência ( $p < 0,01$ ) pelas amostras destiladas na presença de cobre. Os resultados do teste triangular aplicado às amostras de alambique de cobre e de alambique de alumínio com dispositivo de cobre indicaram não haver diferença significativa entre elas.

Referente a análise descritiva, na literatura são encontrados trabalhos que apresentam termos descritores para várias bebidas alcoólicas destiladas e fermentadas, porém para aguardente de cana de açúcar não foi encontrado nenhum estudo para os descritores da mesma.

Entre os métodos para obtenção de termos descritores os mais importantes são: discussão aberta com moderador, descrição entrecruzada (Kelly's Repertory Grid), associação controlada e lista prévia (Damásio & Costell, 1991).

O método de discussão aberta é usado com maior frequência. Os provadores avaliam várias amostras e indicam os termos que consideram mais adequados para descrevê-las. LEVITT, (1974) utilizou esta técnica para criar uma lista de 22 descritores, a fim de avaliar a textura oral e não oral de géis de hidrocolóides. Enquanto GERDES et alii (1987) utilizou essa mesma técnica para analisar as características de géis de pectina. HEYMAN (1987) a usou para criar descritores de sabor de vinho; enquanto SAWYER (1988) para gerar os termos utilizáveis na descrição do sabor de pescado.

O método de descrição entrecruzada (método Kelly's Repertory Grid) foi descrito por Moskowitz (1983). Essencialmente consta da seleção de uma ou mais triadas de amostras, que são apresentadas aos provadores de duas em duas, formando todos os pares possíveis. Solicita-se aos provadores que indiquem as similaridades e diferenças entre as amostras. A vantagem desse método é facilitar a descrição comparativa entre as amostras. HELLEMANN et alii (1987) geraram 310 termos descritores com o uso desse método, para pão de centeio, utilizando 30 provadores que avaliaram 15 pares de pães. McEWAN & THOMPSON (1989) também utilizaram o método para desenvolver um vocabulário com 37 termos para descrever diferentes tipos de chocolate. DAMÁSIO (1990) também utilizou o método para um grupo de 12 provadores afim de descrever a textura de géis de hidrocolóides, gerando 80 descritores que foram reduzidos para 20 termos após discussão com os provadores.

O método associação controlada solicita ao provador a confecção de uma lista de palavras as quais estejam associadas às características ou atributos de um produto. YOSHIKAWA et alii (1970a), utilizaram esse método para descrever textura de alimentos. SZCZESNIAK (1979) modificou o método e o aplicou a 103 consumidores afim de que

elaborassem listas termos populares que utilizariam para descrever as sensações provocadas por 33 tipos de bebidas. Das 5.350 respostas obtidas, resultaram 136 termos, 75 dos quais haviam sido citados no mínimo três vezes.

No método da lista prévia ("check list method") que dispõe de uma lista prévia de descritores já elaborada para um determinado produto, pode-se obter outra mais reduzida e de mais fácil manuseio (MOSKOWITZ, 1983). É fornecida aos provadores uma lista de termos e amostras e pede-se que marquem ao lado de cada descritor a classificação de "crítico" ou "não crítico". No fim, somente os termos classificados como "críticos" por uma percentagem de provadores previamente estabelecida, passarão a formar parte da lista definitiva.

A tabela II.5. apresenta algumas listas de descritores de aroma e sabor para whisky e vinho, já encontradas na literatura. Entre os termos encontrados pelos autores, os mais repetidos para os dois produtos são: "fenólico", "doce", "amargo", "condimentado", "floral", "cítrico" "baunilha" e "fruta".

Tabela II.5 - Algumas listas de descritores de aroma e sabor para whisky e vinho encontradas na literatura.

WHISKY	
McDANIEL & SAWER (1981)	
Inglês	Português
Cloud	Nuvem-levemente turvo
Citros aroma	Aroma cítrico
Alcohol tastes	Sabor de álcool
Sweet taste	Sabor doce
Puckery mouthful	Adstringente
Sweet aroma	Aroma adocicado
Sour taste	Sabor azedo
Taste intensity	Sabor intenso
Viscous mouthfeel	Sensação viscosa na boca
Overall unpleasant	Global desagradável
Yellow	Amarelo
Sour aroma	Aroma azedo
Nose irritation	Irritação no nariz
Citrus taste	Sabor cítrico
Overall pleasant	Global agradável
Alcohol aroma	Aroma de álcool
Aroma intensity	Aroma intenso
Bitter taste	Sabor amargo
Burning mouthfeel	Sensação de queima na boca

Tabela II.5 (continuação)

WHISKY	
PIGGOTT ( 1991 e 1993)	
Inglês	Português
Pugent	Pugente
Solvent	Solvente
Spicy	Condimento
Grainy	de grão
Malty	de malte
Mouldy	Mofado
Fruity (estery)	Frutas (ésteres)
Fruity (Other)	Frutas (outros)
Floral	Floral
Smooth	Suave
Vanilla	Vanilina
Soapy	de sabão
Sour	Ácido
Nutty	de nozes
Buttery	de manteiga
Grassy	de grama
Phenolic	Fenólico
Oily	Oleoso
Wood	Madeira
Meaty	Carnudo
Sulfury	Sulfuroso
Catty	de gato
Fishy	de peixe
Sweet	Doce

Tabela II.5 (continuação)

WHISKY	
PIGGOTT ( 1992)	
Inglês	Português
Solvent	Solvente
Stale musty	Mofado velho
Super glue	Extra viscoso
Roasted	Assado
Burnt	Queimado
Sour	Ácido
Green	Verde
Grassy	de grama
Stale	Velho
Tabaco	Fumo
Smoke	Fumaça
Fruit	Fruta
Beeswax	Cera de abelha
Wax	Cera
Candles	Velas
Bread	Pão
Crusts	Cascas

Tabela II.5 (continuação)

VINHO	
AMERINE & ROESSLER (1983)	
Inglês	Português
Odor class	Classe de odor
Cough provoking	Provocador de tosse
Irritating	Irritador
Sharp	Penetrante
Dry/alcoholic/fuselly	Seco /alcoólico/queimado
Musty	Mofado
Sour/stale	Ácido/estragado
Sulphury	Sulfuroso
Yeasty	Fermentado
Scented	Perfumado
Fruit	Fruta
Sugar/cooked	Açucarado/cozido
Phenolic/spice/bittersweet	Fenólico/condimentado/amargo-doce

Tabela II.5 (continuação)

VINHO	
YONG (1986)	
Inglês	Português
Black pepper	Pimenta preta (do reino)
Coffee	Café
Soy	Soja
Blackberry	Fruta blackberry
Dried fruit raisiny	Fruta seca (passa preta)
Capsicum/green pepper	Pimenta/vermelha/pimenta/verde
Black olives	Azeitonas pretas
Asparagus (vegetable)	Aspargos (vegetal)
Mint	Hortelã (menta)
Vanilla	Vanilina
Cassis	Licor de cassis
Cigar box (ceder)	Caixa de charuto (cedro)
Spice	Condimentado
Floral	Floral
Fig	Figo
Butterscotch	Bola dura de manteiga
Vanilla (from oak)	Vanilina (de carvalho)
Estery	Esteres
Fruit/(citrus lemon/lime)	Fruta (cítrica limão/lima)
Fresh	Fresca
Kerosene (with age)	Querosene (envelhecido)
Toasty	Torrado
Clove	Cravo

Tabela II.5 (continuação)

VINHO	
YONG (1987)	
Inglês	Português
Pineapple juice	Suco de abacaxi
Apple	Maça
Herbaceous	Herbáceo
Eucalyptus	Eucalipto
Artificial fruit	Fruta artificial
Geranium	Gerânio
Confectionary	Doces
Raisins	Passas
Buttery	de manteiga
Green apple	Maça verde
Grapefruit	Pomelo
Melon	Melão
Pineapple	Abacaxi
Citrus	Cítrico
Stone fruit (peach, apricot, nectarine)	Frutas com caroço (pêssego, abricó, nectarina)
Oak	Madeira de carvalho
Lemon	Limão
Curry	Curry
Lychee	Lichianectarina) nectarina)
Tropical fruit salad	Salada de fruta tropical
Ginger	Gengibre
apricot	Abricó
Perfumed soap	Sabão perfumado
Earthy	Cheiro de terra
Grassy	de grama
Tin peas	Ervilha enlatada
Green pepper/capicum	Pimenta verde/pimenta vermelha
Gooseberry	Groselha espinhosa

Tabela II.5 (continuação)

VINHO	
NOBLE & SHANNON (1987)	
Inglês	Português
Aroma	Aroma
Berry	Baga
Raisin	Passa
Phenolic	Fenólico
Vanilla	Vanilina
Etanol	Etanol
Vegetative	Vegetal
Black pepper	Pimenta preta
Flavour by mouth	Sabor na boca
Bitter	Amargo
Astringent	Adstringente
Viscosity	Viscosidade

Tabela II.5 (continuação)

---

VINHO	
HEYMANN & NOBLE (1989)	
Inglês	Português
Berry	Baga
Vanilla	Vanilina
Fruit by mouth	Frutal na boca
Phenol	Fenol
Spicy	Condimento
Eucaliptus	Eucalipto
Black pepper	Pimenta preta
Bell pepper	Pimenta em forma de sino
Vegy by mouth	Vegetal na boca
Green bean	Vagem
Soy	Soja
Sweet	Doce
Peach	Pêssego
Floral	Floral
Citrus	Cítricos
Bitter	Amargo
Asparagus	Aspargo

---

### III. MATERIAL E MÉTODOS

#### III.1. Material

Foram utilizadas sete amostras de aguardentes de cana recém destiladas de forma fracionada e não fracionada e duas amostras de aguardentes de cana comerciais.

As amostras recém destiladas foram fornecidas pela Escola Superior de Agricultura "Luis de Queiroz" (ESALQ), Piracicaba-SP.

O processo de destilação, efetuado a partir do mesmo vinho, foi realizado segundo dois tipos de destilação: intermitente (em alambique de cobre "três corpos") e contínua (em coluna de destilação de aço inoxidável e bandeja de cobre) (Figura. III.1). Obteve-se, por destilação intermitente, aguardente fracionada, correspondente às amostras de 1 a 5, assim como, a não fracionada (amostra 6). Inicialmente, foram destilados os primeiros 1,5 L que se referem a cabeça (amostra 1) e armazenados em recipientes apropriados. A seguir, foi obtido o segundo destilado, fração 2 (cabeça), também correspondente a 1,5 L. Em seqüência, destilaram-se mais 25 litros (coração - amostra 3). Finalmente os três litros referentes a cauda (amostras 4 e 5), foram obtidos pelo mesmo processo da cabeça. Todas as frações foram armazenadas em iguais condições. Ainda do mesmo vinho, foi destilada aguardente sem fracionamento: destilação intermitente (amostra 6) e contínua (amostra 7).

As aguardentes de cana comerciais foram adquiridas na distribuidora Murim-Mirim de Natal-RN (amostra 8) e de um fornecedor de aguardente "artesanal" de Campinas-SP (amostras 9).

Para o estudo da criação de atributos foram utilizadas 11 amostras. Foram sete aguardentes recém destiladas (Figura.III.1) e quatro comerciais sendo, três oriundas do estado de São Paulo e uma de Natal-RN.

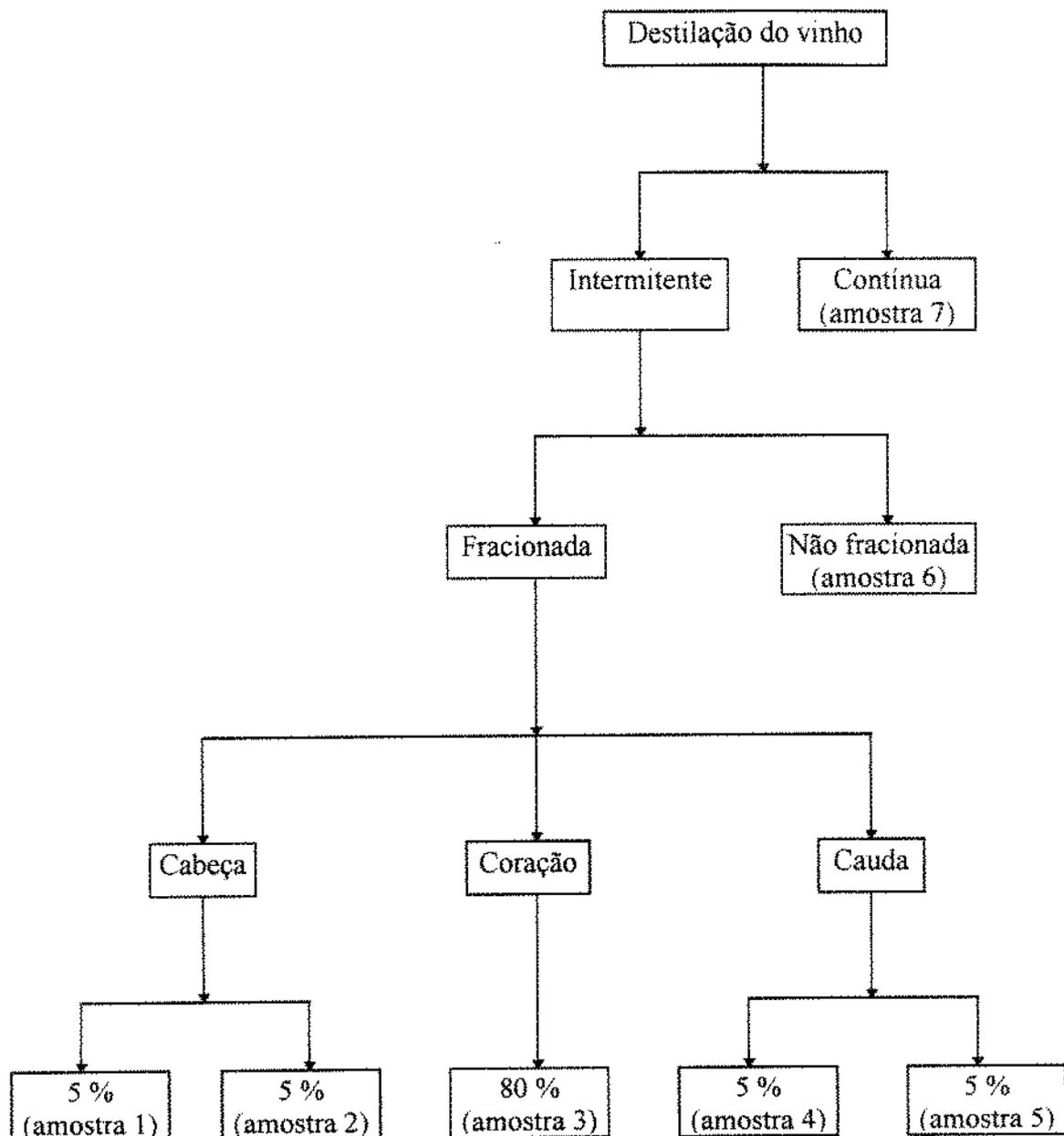


Figura III.1 Esquema de obtenção das amostras recém destiladas.

## III.2. Métodos

### III.2.1. Determinações físico-químicas

#### III.2.1.1. Acidez

A acidez fixa e volátil bem como o pH e teor alcoólico foram determinados segundo a legislação brasileira (BRASIL, 1974), conforme detalhado a seguir.

##### **Acidez total**

Foi pipetada uma alíquota de 25 mL da amostra de aguardente, colocada em erlenmeyer graduado com capacidade para 500 mL, contendo 200 mL de água deionizada. Juntou-se a fenolftaleína e titulou-se com hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol/L até coloração levemente rósea. Essa análise foi realizada com quatro repetições. A acidez total foi expressa em gramas de ácido acético por 100 mL da amostra, calculada pela seguinte expressão:

$$\text{Acidez total (g ác.acético/100 mL)} = 0,024 \times n.$$

n = número de mL de NaOH gasto na titulação

##### **Acidez fixa**

Inicialmente, 25 mL da amostra de aguardente foram pipetados, transferidos para erlenmeyer de 500 mL e evaporados até redução do volume para 10 mL. O volume foi completado com água deionizada a 200 mL e adicionando-se solução de fenolftaleína. Em seguida foi feita a titulação com NaOH 0,1 mol/L até coloração levemente róseo. A análise foi realizada em quatro repetições exprimindo-se os resultados em gramas de ácido acético por 100 mL da amostra:

$$\text{Acidez fixa (g ác.acético/100 mL)} = 0,024 \times n.$$

### **Acidez volátil**

A acidez volátil das amostras foi determinada por diferença entre a acidez total e acidez fixa e também expressa em gramas de ácido acético por 100 mL de álcool anidro.

A determinação da acidez volátil por diferença entre a acidez total e acidez fixa tem como fórmula:

Acidez volátil (g ác.acético/100 mL) = acidez total - acidez fixa.

Enquanto a acidez volátil em gramas de ácido acético/100 mL álcool anidro) é expressa pela fórmula:

Acidez volátil (g ác.acético/100 mL de álcool anidro) =  $A \times 100 / GR$ .

A = acidez volátil em gramas de ácido acético/100 mL de amostra e GR = grau alcoólico real.

### **III.2. 1.2. pH**

Usou-se um pH-metro DIGIMED-DMpH-2, equipado com eletrodo de ponte eletrolítica, INGOLD-405.90.88-TE-K7. A calibração foi feita com tampões pH 4,0 e 7,0. A determinação foi efetuada tomando-se 100 mL da amostra de aguardente e procedendo-se a leitura com três repetições.

### **III.2.1.3. Teor alcoólico**

Foi tomada uma alíquota de 250 mL da amostra em balão volumétrico, anotada a temperatura, transferida para o balão de destilação com bolinhas de vidro. O balão volumétrico foi lavado quatro vezes com 5 mL de água deionizada de cada vez e adicionada ao balão de destilação. O balão de destilação foi conectado ao condensador de Liebig. Cerca de 3/4 do volume inicial foi destilado e recebido em balão volumétrico de 250 mL contendo 10 mL de água deionizada e imerso em água com gelo para resfriar a amostra destilada. O volume foi completado para 250 mL com água deionizada. Todo o processo ocorreu a temperatura de 20°C. A solução foi homogeneizada e transferida para

uma proveta, onde o alcoômetro pôde flutuar livremente. A temperatura foi novamente ajustada à 20°C. Foi mergulhado na solução, um alcoômetro de Gay-Lussac com divisões em décimos de grau, aferido a 20°C e a este acoplado um termômetro. A leitura no alcoômetro forneceu diretamente a percentagem de álcool em volume a 20°C ou grau Gay-Lussac. A análise foi efetuada com duas repetições.

#### **III.2.1.4. Teor de cobre**

As diferentes amostras de aguardente de cana foram submetidas, em duplicata, ao tratamento químico com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>), ambos reagentes MERCK com 0,00001% de cobre em sua composição.

Tomaram-se volumes de 50,00 mL das amostras de 1 a 6 e 100,0 mL das amostras de 7 a 9, medidos em buretas volumétricas. Essa diferença nos volumes tomados, foi devido ao fato das três últimas amostras apresentarem menores teores de cobre em solução. A seguir, foi feita a mineralização da matéria orgânica das amostras, de acordo com o método de ROWE (1973). Foram adicionados 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado a cada uma das amostra e estas evaporadas à temperatura controlada de 150°C. O ácido nítrico tem a finalidade de destruir a matéria orgânica que compõe a matriz. A evaporação foi conduzida até um volume de mais ou menos 0,5 mL, seguida de resfriamento natural e adição de 1 mL de ácido perclórico, concentrado a cada amostra (incluindo o branco), com micro pipeta, e 4 mL de ácido nítrico concentrado. Nesta fase, a evaporação foi feita cuidadosamente por ser uma reação perigosa. Em seguida foram adicionados mais 2 mL de HNO<sub>3</sub> a cada amostra os quais foram posteriormente evaporados. Concluída esta fase, cada amostra foi transferida para balão volumétrico de 50,0 mL e de 100,0 mL, segundo a alíquota de amostra utilizada, completando-se o volume com água deionizada. Após completado o volume, a concentração de cobre foi determinada utilizando um espectrômetro de absorção atômica PERKIN-ELMER/ZEEMAN, modelo 5.000, equipado com lâmpada de cátodo oco. As medidas foram feitas a 324,7 nm, com abertura de fenda de 0,7 nm e corrente de lâmpada de 25 mA. Esta análise foi realizada com duas repetições.

### III.2.1.5. Compostos voláteis

Os compostos voláteis das amostras de aguardentes de cana foram analisados através do cromatógrafo HEWLET PACKARD 5890, cujo detector foi de ionização de chama, por injeção direta do headspace, em uma coluna capilar superox LM-100, temperatura programada para 35°C por 7 min e 8°C/ min até 250°C e temperatura do detector 300°C, tendo como gás de arraste o nitrogênio.

A identificação dos compostos foi efetuada por comparação dos tempos de retenção obtidos com os tempos de retenção de padrões injetados, e ainda pela adição de padrões às amostras (ALMEIDA & BARRETO 1971), ou seja, pela técnica da co-eluição ("spiking") de padrões junto às amostras. As alíquotas das amostras foram coletadas de forma manual.

O cálculo do tempo de retenção relativa foi realizado por comparação do tempo de retenção de cada composto volátil com o tempo de retenção de um composto referência escolhido como padrão. O composto escolhido foi o isobutanol, encontrado em todas as amostras.

Os dados sobre os tempos de retenção e as percentagens dos componentes foram obtidas através de um integrador processador HP 3396A acoplado ao cromatógrafo.

Para calcular o tempo de retenção relativa ( $T_{rr}$ ) de cada composto identificado foi usada a seguinte fórmula:

$$T_{rr} = Tr \text{ componente} / Tr \text{ padrão.}$$

Tr = tempo de retenção.

A área percentual relativa de cada pico foi determinada através do fator de resposta relativo ao isobutanol.

### **III.2.2. Avaliação sensorial**

#### **III.2.2.1. Condições de teste**

A avaliação sensorial foi realizada no laboratório de Análise Sensorial da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Unicamp (Campinas-SP). Este consta de uma área para preparação das amostras e uma área de testes com cabines individuais, providas de luz vermelha. Na área de preparação das amostras existe uma mesa, onde foram realizadas as análises com discussão aberta com os provadores. Os testes foram executados pela manhã entre 10:30' e 12:15' horas.

A pré-seleção dos provadores foi realizada tomando por base o seu interesse, facilidade para se expressar e disponibilidade de tempo. Foi formado um grupo inicial de 28 provadores de ambos os sexos, de idade variando entre 25 e 45 anos. Após a aplicação de oito testes triangulares chegou-se a um grupo de 15 provadores que melhor discriminavam as amostras, colocando-os em ordem decrescente de poder de discriminação.

#### **III.2.2.2. Preparação e apresentação das amostra.**

As amostras foram servidas aos provadores em quantidades de 10 mL, à temperatura ambiente, em xícaras de porcelana branca e de interior negro para mascarar a cor, codificadas com três dígitos e cobertas com vidro de relógio. A luz usada foi a vermelha.

#### **III.2.2.3. Desenvolvimento de Terminologia Descritiva.**

Os descritores das amostras não foram fixados previamente para a equipe sensorial. Uma fase inicial foi incluída a fim de obter uma lista de descritores para a aguardente de cana aplicando-se o método de descrição entrecruzada (método "Kelly's Repertory Grid"- MOSKOWITZ, 1983). O referido método foi aplicado para 11 amostras, sendo, sete recém destiladas (Figura III.1) e quatro comerciais: três oriundas do estado de São Paulo e uma de Natal-RN.

Foram apresentadas aos provadores duas amostras de cada vez solicitando-se aos mesmos que registrassem na ficha fornecida (Figura III.2), as similaridades e diferenças entre elas, quanto ao aroma e ao sabor. Depois de obter uma ampla lista de descritores, foram separados os termos sinônimos e, em discussões abertas com todos os provadores, foi obtida uma lista menor, com a qual foi elaborada uma ficha de avaliação. Estas discussões foram realizadas em quatro sessões de 30 a 40 min cada. As definições dos descritores foram desenvolvidas pelo consenso entre os provadores

#### **III.2.2.4. Seleção de atributos e provadores**

Para a etapa de seleção de provadores e atributos foram realizadas avaliações de quatro amostras, com quatro repetições, utilizando-se a ficha consensual obtida no item anterior, a fim de selecionar entre os descritores nela relacionados os que mais discriminavam as amostras e ainda selecionar os provadores com maior poder de discriminação, repetibilidade e concordância com a equipe.

As amostras utilizadas para estes testes, escolhidas de forma que representassem todas as amostras a serem avaliadas foram: 1 (cabeça 1), 3 (coração), 5 (cauda 2) e 8 (aguardente comercial oriunda de Natal-RN). As avaliações foram realizadas em cabines individuais, em oito sessões, de maneira que cada provador avaliava somente duas amostras em cada sessão, variando-se sempre as amostras em cada par, bem como a ordem de apresentação.

A técnica sensorial utilizada para estas avaliações foi a de escalas não estruturadas de 9 cm, ancoradas nos extremos por "nenhum" e "forte" ou "fraco" e "forte".

#### **III.2.2.5. Avaliação das amostras**

A avaliação do odor e sabor das amostras foi efetuada com as nove amostras já citadas no item III.1, sendo sete recém destiladas (Figura III.1) e duas comerciais.

Além do treinamento que já havia sido aplicado durante a seleção de atributos e provadores, foram realizadas reuniões para a análise de amostras representativas dos extremos das escalas, em discussão aberta, e análises prévias em cabines individuais.

NOME: \_\_\_\_\_ DATA: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Avaliar as duas amostras e descrever em que são similares e em que são diferentes quanto ao aroma e sabor.

Amostra: \_\_\_\_\_ e \_\_\_\_\_

---

SIMILARIDADE	DIFERENÇA
--------------	-----------

---

**ODOR**

**SABOR**

Figura III.2. Ficha para o método de descrição entrecruzada .

Utilizando os atributos selecionados no item III.2.2.4. nove provadores avaliaram as amostras por meio da mesma técnica sensorial já aplicada anteriormente.

Para apresentação das amostras foi utilizado o delineamento de blocos incompletos balanceados, segundo COCHRAN & COX (1957). Foi usado o plano 11.3a com:  $t=9$ ,  $k=2$ ,  $r=8$ ,  $b=36$  e  $\lambda = 1$ ; onde  $t$  é o número de amostras,  $k$  é o número de amostras por bloco,  $r$  é o número de repetições de cada amostra,  $b$  é o número de blocos e  $\lambda$  é o número de vezes que duas amostras aparecem juntas (Tabela III.1).

Foram servidas duas amostras (um bloco) em cada sessão, a cada provador. Esse delineamento foi aplicado três vezes. Cada bloco foi servido a cada provador de forma que, cada provador avaliasse cada amostra de uma a quatro vezes realizando-se um total de 12 sessões

### **III.2.3. Análise estatística**

Os programas utilizados para as análises foram do pacote estatístico SAS (1985).

#### **III.2.3.1. Análise de compostos voláteis.**

. Análise de Componentes Principais.

#### **III.2.3.2. Seleção de atributos sensoriais.**

. Análise de Componentes Principais.

. Análise Discriminante por Passos.

#### **III.2.3.3. Seleção de provadores.**

. Análise de Variância (ANOVA) de dois fatores (amostras e repetições) para cada provador, para cada atributo.

Tabela III.1 - Modelo de delineamento de blocos incompletos balanceados para nove amostras, sugerido por COCHRAN & COX, (1957).

Blocos	Reps. I e II	Blocos	Reps. III e IV	Blocos	Reps. V e VI	Blocos	Reps. VII e VIII
1	1 - 2	10	1 - 3	19	1 - 4	28	1 - 5
2	2 - 8	11	2 - 5	20	2 - 6	29	2 - 4
3	3 - 4	12	3 - 6	21	2 - 3	30	3 - 8
4	4 - 7	13	4 - 9	22	4 - 5	31	4 - 6
5	5 - 6	14	5 - 8	23	5 - 7	32	3 - 5
6	1 - 6	15	6 - 7	24	6 - 8	33	6 - 9
7	3 - 7	16	1 - 7	25	7 - 9	34	2 - 7
8	8 - 9	17	4 - 8	26	1 - 8	35	7 - 8
9	5 - 9	18	2 - 9	27	3 - 9	36	1 - 9

#### **III.2.3.4. Avaliação sensorial das amostras.**

. ANOVA de dois fatores (amostras e provadores) com interação para cada atributo. Teste de Tukey para comparação das médias das amostras.

. Análise de Variância Multivariada (MANOVA) de dois fatores (amostras e provadores).

. Análise de Componentes Principais.

#### **III.2.3.5. Correlação entre medidas sensoriais e instrumentais.**

. Análises de Correlação entre as medidas sensoriais e físico-químicas.

. Análise de Regressão Simples e Múltipla, a fim de obter equações para cada atributo sensorial em função dos parâmetros físico-químicos.

## IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### IV.1. Determinações físico-químicas

#### IV. 1. 1. pH e acidez

Os resultados relativos ao pH e à acidez das amostras estão representados na Tabela IV.1. Com respeito ao pH, observa-se que houve uma diminuição dos valores da amostra 1 para a 5, ou seja, à medida que ocorria o processo de destilação. As aguardentes comerciais, apresentaram um pH maior do que as aguardentes recém destiladas.

Os valores de acidez total e volátil mostraram-se maiores nas frações da cauda (amostras 4 e 5), enquanto a acidez fixa foi maior na fração 2 da cabeça (amostra 2). Isto, sugere que os compostos orgânicos mais solúveis no álcool, são destilados com a fração da "cabeça", enquanto os compostos orgânicos mais solúveis na água saem com a "cauda" (GONÇALVES, 1970). Os valores mais baixos das amostras comerciais (8 e 9), são devidos provavelmente, à diferenças nas técnicas de processamento e ao armazenamento.

Quanto aos valores da acidez volátil de todas as amostras verifica-se que os mesmos estão de acordo com a legislação, que é no máximo de 0,150 g de ácido acético / 100 mL de álcool anidro com exceção da amostra 5 (cauda-5). Segundo LIMA (1964), uma aguardente recém fabricada de boa qualidade deve ter uma acidez baixa. A fermentação deve ser conduzida com cuidado e a destilação do vinho efetuada de forma lenta. Este autor indica, por outro lado, que o sistema de destilação também interfere no teor de acidez total da aguardente. Por outro lado, ALMEIDA (1947) e VALSECHI (1960), revelam que pelo envelhecimento natural, as aguardentes ficam com sua acidez elevada, consequência da oxidação lenta do álcool pela ação do oxigênio do ar e da maior ou menor dissolução do ácido tânico e matérias tanóides solúveis da madeira ou da rolha de cortiça. De acordo com FENOCCHIO (1972), na acidez volátil há predominância do ácido acético. O autor, menciona que menos de 80% da acidez volátil do mosto fermentado que é submetido a destilação passa para o destilado. Segundo NOBREGA (1994), o caráter ácido volátil é desejável em aguardentes, desde que se procure um produto com sabor mais pronunciado, e que não deve ser confundido com o caráter acético "indesejável".

Tabela IV.1 - Valores de pH e acidez determinados nas amostras de aguardentes.

Amostras*	pH	Acidez (g ácido acético/100 mL)			Volátil	Acidez volátil em álcool anidro (g. Ac./100 mL álcool anidro)
		Total	Fixa			
1 Cabeça-1	5,3	0,0951±0,0006**	0,0813±0,0006**	0,0138	0,026	
2 Cabeça-2	4,9	0,1119±0,0006	0,0999±0,0006	0,0120	0,025	
3 Coração-3	4,6	0,1245±0,0006	0,0951±0,0006	0,0294	0,070	
4 Cauda-4	4,6	0,1533±0,0006	0,0969±0,0006	0,0561	0,118	
5 Cauda-5	4,5	0,1485±0,0006	0,0963±0,0006	0,0519	0,174	
6 Não fracionada	4,6	0,1221±0,0006	0,0909±0,0006	0,0312	0,074	
7 Contínua	4,6	0,0714±0,0006	0,0579±0,0006	0,0135	0,032	
8 Murim-Murim	4,8	0,0291±0,0006	0,0258±0,0001	0,0033	0,009	
9 Artesanal	5,0	0,0285±0,0006	0,0207±0,0006	0,0078	0,018	

\* Amostras 1 a 7 são recém processadas, sendo que as amostras 1 a 6 processadas em alambique de cobre de três corpos e a 7 em coluna de destilação contínua de cobre e aço inoxidável.

Amostra 1 e 2 = amostra de cabeça, amostra 3 = amostra de coração, amostra 4 e 5 = amostra de cauda, amostra 6 = amostra não fracionada, amostra 7 = amostra contínua, amostra 8 = Murim-Mirim e amostra 9 = amostra "Artesanal".

\*\* Desvio padrão da média de 4 repetições.

#### **IV. 1. 2. Teor alcoólico**

Os teores alcoólicos para as diversas amostras encontram-se na Tabela IV.2. Os produtos fracionados acusaram, como mostra a literatura (Lucena, 1957 citado por LIMA, 1964; LIMA, 1964), um grau alcoólico decrescente, na seguinte ordem: cabeça, coração e cauda. A primeira fração destilada (cabeça), apresenta forte proporção de álcool etílico, rica em aldeídos e ésteres, pequena percentagem de ácido acético, além de outros compostos voláteis (Almeida, 1952 e Lucena, 1957, citados por LIMA, 1964). As aguardentes 6 e 7 procedentes do mesmo vinho das frações apresentaram, basicamente, o mesmo grau alcoólico, apesar do tipo de destilação ter sido diferente (alambique de três corpos e coluna de destilação, respectivamente). Resultado semelhante foi encontrado por LIMA (1964), quando este analisava o grau alcoólico de aguardentes de cana recém destiladas em diferentes tipos de alambiques, entre eles, o alambique de cobre de três corpos (alambique simples do tipo caldeira) e coluna de destilação contínua. Os valores encontrados pelo autor foram de 49,95° GL para a aguardente destilada no primeiro alambique e 50,08° GL para a aguardente obtida através da coluna de destilação contínua. Segundo o autor, a pequena variação encontrada, se deve, provavelmente à variação da temperatura durante a coleta das amostras, à pequenas variações inevitáveis da pressão da caldeira, à mudança de destiladores e à outras possíveis variáveis não detectadas. Enquanto isso, as amostras comerciais apresentaram valores alcoólicos bem diferentes.

A amostra comercial Murim-Mirim (8) apresentou teor alcoólico baixo, quando comparada com as outras amostras não fracionadas. É possível que essa amostra tenha passado por um processo de destilação rápida, além da perda alcoólica que ocorre durante o envelhecimento. A destilação rápida, arrastando maior quantidade de água junto com os vapores alcoólicos, produz um destilado mais rico em água (LIMA, 1964). Por outro lado, os resultados quando comparados com os encontrados por MIRANDA et alii (1992), que analisaram 49 amostras de diferentes aguardentes comerciais, não foram muito diferentes. O grau alcoólico das amostras por eles analisadas variou de 26,8 a 43,2° GL sendo que, a maioria apresentou valor baixo, próximo do mínimo permitido pela legislação (BRASIL, 1974), ou seja, 38° GL.

#### **IV. 1. 3. Teor de cobre**

As aguardentes de cana recém destiladas em alambique de cobre, normalmente contêm teores elevados desse metal (LIMA, 1974). Como pode ser observado

Tabela IV.2. - Teores de álcool e de cobre nas diferentes amostras de aguardente de cana de açúcar.

Amostras*	Teor alcoólico a 20 <sup>0</sup> C	Teor de cobre (mg/L)
1 Cabeça - 1	52,2	120,00±0,0002**
2 Cabeça - 2	48,6	76,25±0,0002
3 Coração -3	42,0	25,45±0,0041
4 Cauda - 4	30,7	27,00±0,0085
5 Cauda - 5	29,8	32,88±0,0032
6 Não fracionada	42,0	29,46±0,0200
7 Contínua	42,7	16,50±0,0001
8 Murim-Mirim	38,8	5,43±0,0041
9 “Artesanal”	43,0	9,85±0,0008

\* Amostra 1 e 2 = amostra de cabeça;

amostra 3 = amostra de coração;

amostra 4 e 5 = amostra de cauda;

amostra 6 = amostra não fracionada;

amostra 7 = amostra contínua;

amostra 8 = amostra Murim-Mirim;

amostra 9 = amostra “Artesanal”.

\*\* Desvio padrão da média de duas repetições.

na Tabela IV.2., o conteúdo de cobre das amostras recém destiladas em alambique de cobre (1 a 6) e coluna de cobre e aço inoxidável (7), variou de 16,50 a 120,00 mg/L, ou seja, valores bem mais altos que para as aguardentes obtidas do comércio (8 e 9). Além disso, o teor de cobre da amostra destilada em coluna cobre inox (7) foi menor que o das amostras destiladas em alambique de cobre (1 a 6). Os resultados das aguardentes recém destiladas em alambique de cobre quando comparados com os obtidos por outros autores usando esse mesmo tipo de alambique (FARIA, 1989 - 6,3 a 7,8 mg/L; FARIA & PURCHET-CAMPOS, 1989 - 12 mg/L; FARIA & LOURENÇO, 1990 - 6,3 mg/L), apresentaram nível de concentração muito maior. Provavelmente, contribuiu para esse elevado teor a destilação lenta, pois os outros autores também usaram alambique de cobre.

Entre as amostras de aguardentes fracionadas, o maior teor de cobre foi detectado nas frações da cabeça. Os teores de cobre contaminante durante a destilação em intervalos relativamente longos, pode ter favorecido a formação do azinhavre e conseqüentemente maior contaminação destas frações. Com referência as frações da cauda, os valores ligeiramente mais altos que os encontrados para o coração podem ser devidos à maior proporção de água e ao aumento da temperatura observados ao final da destilação. A presença do cobre no destilado resulta do ataque de vapores alcoólicos com elevada acidez às chapas metálicas de cobre "partes descendentes do alambique", recobertas pelo carbonato básico de cobre "azinhavre", solúvel em ácidos (Lucena, 1959 citado por NOBREGA, 1994).

Embora as aguardentes comerciais (amostras 8 e 9) tenham apresentado teores de cobre bem mais baixos, em ambos os casos (5,43 e 9,85 mg/L) o limite permitido pela legislação de 5mg/L foi ultrapassado. Resultados similares foram encontrados no estudo de DAHER & FREITAS (1980), onde das 15 aguardentes comerciais quatro ultrapassaram o limite permitido chegando até 6,70 mg/L. Também NETO et alli (1994), avaliando 74 aguardentes comerciais, encontraram que 26% delas apresentaram teores de cobre maiores que 5mg/L, chegando até ao valor de 14,30 mg/L.

#### **IV. 1. 4. Compostos voláteis**

Os resultados dos componentes voláteis do "headspace" da aguardente de cana, determinados por cromatografia em fase gasosa, estão representados na Tabela IV. 3 e IV 4 e nas figuras IV.1 a IV.3.

Tabela IV.3 - Comparação entre o tempo de retenção (Tr) e o tempo de retenção relativo (Trr) de padrões e compostos presentes nas amostras de aguardentes de cana.

Compostos	Tr (min)		Trr (min)	
	Padrão	Amostra	Padrão	Amostra
Acetaldeído	1,164	1,119 <sup>a</sup>	0,267	0,274 <sup>a</sup>
Acetato de etila	1,551	1,472 <sup>a</sup>	0,356	0,360 <sup>a</sup>
Metanol	1,631	1,554 <sup>a</sup>	0,374	0,380 <sup>a</sup>
Etanol	2,147	1,901 <sup>a</sup>	0,492	0,465 <sup>a</sup>
n-Propanol	2,851	2,690 <sup>a</sup>	0,654	0,658 <sup>a</sup>
2-Butanol	3,020	2,820 <sup>a</sup>	0,693	0,688 <sup>a</sup>
isobutanol	4,360	4,092 <sup>a</sup>	1,000	1,000 <sup>a</sup>
n-Butanol	5,199	4,810 <sup>b</sup>	1,192	1,166 <sup>b</sup>
isoamílico	8,576	7,999 <sup>a</sup>	1,967	1,957 <sup>a</sup>
Ácido Acético	14,430	14,470 <sup>a</sup>	3,310	3,536 <sup>a</sup>

a = Média de nove amostras.

b = Média de sete amostras.

Tabela IV.4 - Área percentual relativa\* de cada pico dos componentes voláteis das amostras de aguardentes de cana de açúcar.

Compostos	Amostras**								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Acetaldeído	0,016	0,014	0,003	0,007	0,002	0,003	0,004	0,004	0,005
Acetato de etila	0,107	0,089	0,020	0,024	0,025	0,025	0,021	0,025	0,036
Metanol	0,047	0,033	0,011	0,019	0,015	0,020	0,014	0,022	0,014
Etanol	97,447	97,836	99,465	98,947	98,938	98,827	99,167	99,739	99,455
n-Propanol	0,667	0,519	0,162	0,138	0,116	0,195	0,077	0,007	0,044
2-Butanol	1,041	0,925	0,153	0,584	0,572	0,619	0,415	0,006	0,139
isobutanol	0,219	0,193	0,067	0,039	0,034	0,084	0,071	0,083	0,106
n-Butanol	0,085	0,057	0,011	0,013	0,014	0,014	0,013	-	-
isoamílico	0,286	0,136	0,007	Traços	0,030	0,081	0,140	0,068	0,182
Ácido acético	0,084	0,106	0,100	0,226	0,252	0,130	0,081	0,005	0,017

\* Calculada em relação ao isobutanol.

\*\* Amostra 1 e 2 = amostra de cabeça, amostra 3 = amostra de coração, amostra 4 e 5 = amostra de cauda, amostra 6 = amostra não fracionada, amostra 7 = amostra contínua, amostra 8 = Murim-Mirim, e amostra 9 = amostra "Artesanal".

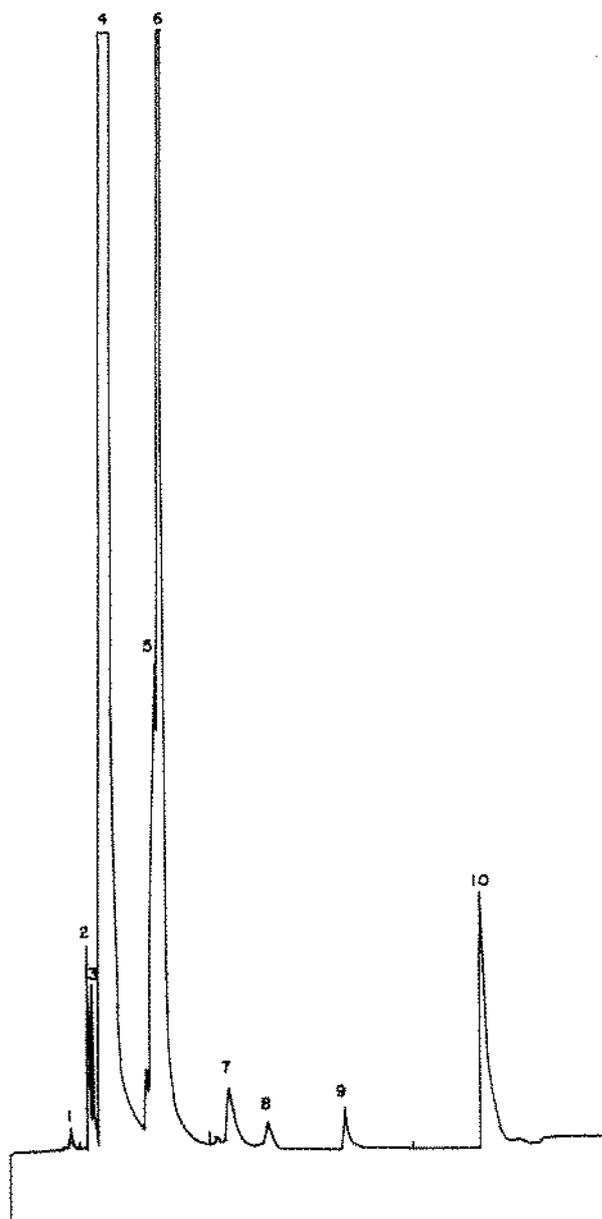


Figura IV.1 - Cromatograma dos voláteis da aguardente de cana recém destilada (amostra 5).

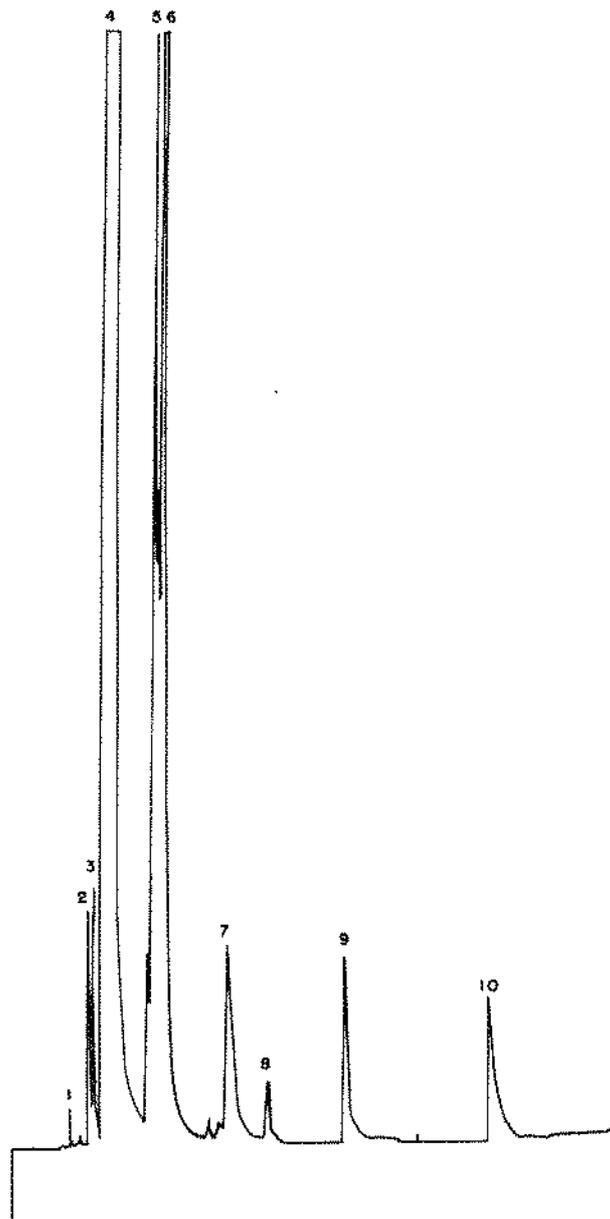


Figura IV. 2 - Cromatograma dos compostos voláteis da aguardente de cana recém destilada (amostra 6).

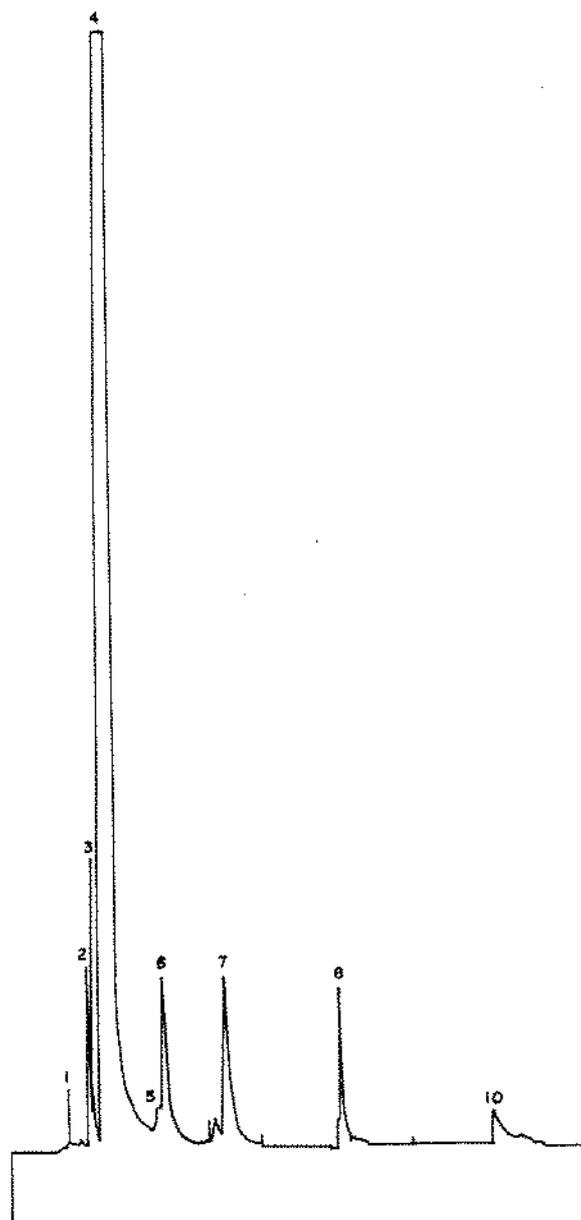


Figura IV.3 - Cromatograma dos voláteis da aguardente de cana comercial (amostra 8).

O uso de coluna capilar (superox), na separação dos compostos voláteis, permitiu a detecção de 10 componentes para a aguardente de cana de açúcar obtida através de destilação intermitente (Figura IV.1 e IV.2) e contínua. As aguardentes comerciais apresentaram os mesmos compostos voláteis com exceção do n-butanol, razão pela qual a média para este componente foi obtida de apenas sete amostras (Figura IV.3).

O tempo de retenção relativa foi calculado em função do isobutanol. Observa-se que ocorreu uma grande similaridade entre o tempo de retenção relativa das amostras e o dos padrões. A maior diferença entre os compostos foi de 0,226 min para o ácido acético das amostras e seu respectivo padrão (Tabela IV.3).

As percentagens relativas de cada componente podem ser observadas na Tabela IV.4. A quase totalidade (97,447 a 99,739%) é representada pelo etanol. Entre os componentes restantes, o de maior concentração, para a maioria das amostras foi o 2-butanol, com exceção das amostras 3, 8 e 9, sendo que na primeira fração da cabeça (amostra 1) foi obtido o valor mais alto desse componente.

O acetaldeído é o componente de mais baixa concentração para a maioria das amostras (3, 5, 6, e 7) sendo estas recém fabricadas. Segundo GEDDES & RIFFIKIN (1989), as bebidas alcoólicas recém fabricadas têm baixo nível de acetaldeído. RAIZIN (1981), estudando o mecanismo químico da maturação do whisky, verificou que o acetaldeído é produzido diretamente do etanol e em seguida, em presença do oxigênio, transformado em ácido acético. Possivelmente, esse processo ocorre também na aguardente de cana, justificando assim a baixa concentração desse componente nessas amostras.

O Ministério da Agricultura (BRASIL, 1964) estabeleceu o nível de 0,25 mL de metanol/100 mL de álcool anidro (ou seja, 0,25%) como valor máximo tolerável para aguardente de cana. Pode ser observado que a amostra 1 foi a que apresentou maior quantidade de metanol (0,047%), entretanto, ainda está bem abaixo do teor máximo tolerável pela legislação.

O composto n-butanol apareceu em quase todas as amostras de aguardente analisadas, exceto nas amostras comerciais, onde sua ausência foi total. Nas outras amostras a área percentual relativa variou de 0,011 a 0,085 (Tabela IV. 4).

O n-propanol, que é um dos principais compostos responsáveis pela boa qualidade da aguardente, quando em baixo teor (ALMEIDA & BARRETO, 1971), aparece em ordem decrescente nas frações 1 a 5. As frações da cabeça (1 e 2) apresentaram uma área % de 0,667 e 0,519, respectivamente, para esse componente. Entretanto, as amostras comerciais (8 e 9) foram as que apresentaram teores mais baixos, ou seja, 0,007 e 0,044%, respectivamente, como mostra a Tabela IV.4.

ALMEIDA & BARRETO (1971) analisaram amostras de aguardentes comerciais e detectaram a presença de quatro dos compostos identificados (2-butanol; n-propanol; isobutanol e isoamílico), sendo que os três últimos compostos apresentaram teores variáveis, respectivamente, entre um mínimo de 0,007g/100mL, 0,006g/100mL e 0,020g/100mL a um máximo de 0,065g/100mL, 0,037g/100mL e 0,099g/100mL. Esses resultados foram ligeiramente inferiores aos encontrados no presente trabalho (Tabela IV.4). Quanto ao 2-butanol, sua presença foi constatada em algumas amostras pelos autores, porém não quantificada.

As amostras 6 e 7, ambas não fracionadas e produzidas do mesmo vinho, apresentaram teores dos compostos voláteis muito semelhantes.

Para ter uma idéia do perfil global dos voláteis das amostras, ou seja, considerando todos os compostos voláteis em conjunto para cada amostra, foi realizada a análise de componentes principais.

Os resultados da análise dos componentes principais dos compostos voláteis que caracterizam o odor e sabor das aguardentes estão representados na Figura IV. 4. Os compostos voláteis das aguardentes estão representados como vetores e as amostras (1 a 9) como pontos na mesma Figura. Os componentes principais 1 (PRIN 1) e 2 (PRIN 2) explicam um total de aproximadamente 81% da variabilidade entre as amostras.

Os 50% da variabilidade entre as amostras explicada pelo PRIN 1, foi devido principalmente ao fato das amostras variarem com relação aos compostos voláteis n-propanol, metanol e acetato de etila por um lado e etanol por outro. Os 31% da variabilidade entre as amostras explicada pelo PRIN 2 foi devido principalmente à variação das amostras com relação ao conteúdo de n-butanol e ácido acético por um lado e acetaldeído por outro.

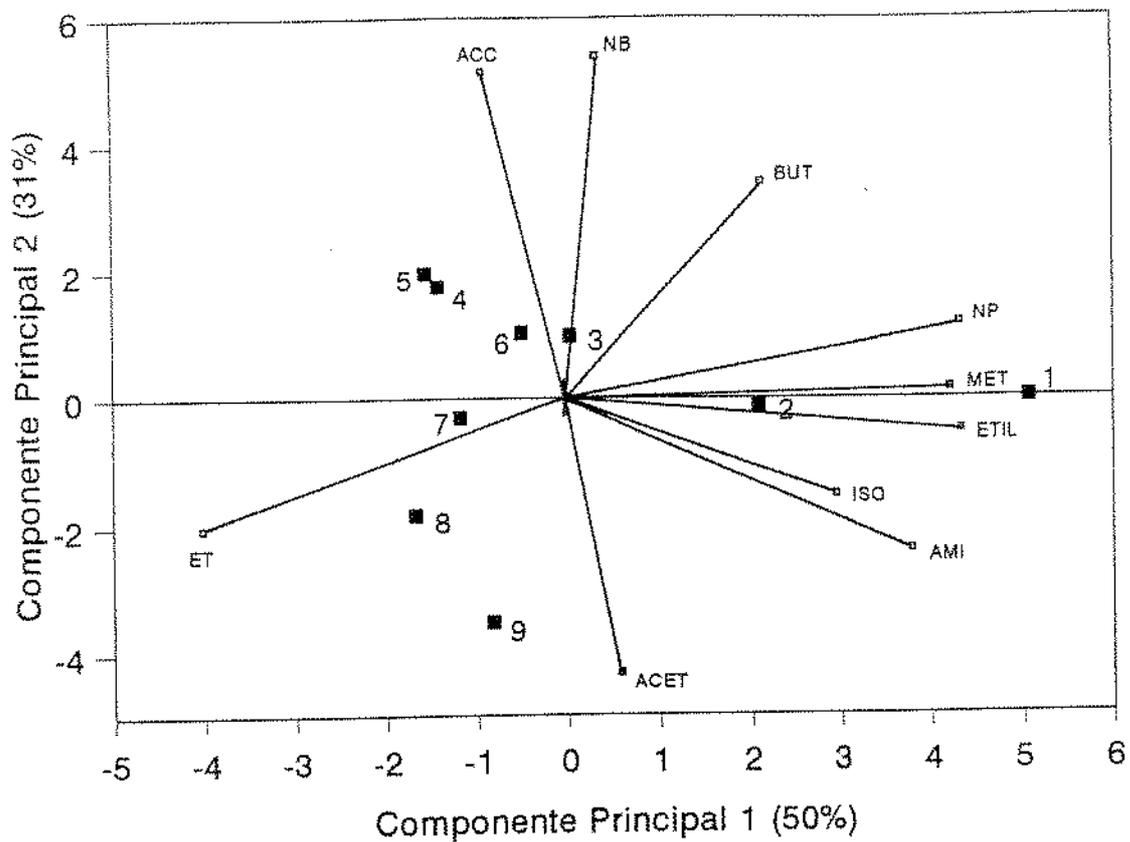


Figura IV.4 - Projeção bidimensional dos dados obtidos da análise de componentes principais para compostos voláteis. Descrição das amostras (1 - 9) na Tabela VI.1.

- ACET = Acetaldeído
- MET = Metanol
- ETIL = Acetato de etila
- 2-BUT = 2-Butanol
- NB = n-Butanol
- AMI = Ácool isoamílico
- ACC = Ácido acético
- ET = Etanol
- ISO = Isobutanol
- NP = n-Propanol

Os vetores mais próximos entre si são os do isobutanol e isoamílico, o que indica que as medidas desses compostos provavelmente são as que apresentam uma maior correlação positiva. Porém, comparando-se os valores dos coeficientes de correlação ( $r$ ) entre as medidas dos diversos compostos voláteis, verifica-se que os que apresentam os valores mais altos são o n-propanol e o acetato de etila ( $r = 0,9422$ ), o metanol e o acetato de etila ( $r = 0,9381$ ) e o metanol e o n-propanol ( $r = 0,9183$ ); enquanto o isobutanol e o isoamílico apresentam  $r$  de 0,5243. Isso pode ser explicado pelo fato dos vetores dos compostos isobutanol e isoamílico apresentarem valores bem diferentes para PRIN3. De qualquer modo, no gráfico os vetores dos compostos n-propanol, acetato de etila e metanol encontram-se bastante próximos.

A distribuição das amostras indica que as aguardentes comerciais (8 e 9) estão próximas entre si, assim como as não fracionadas (6 e 7). As frações da cabeça (1 e 2) são as localizadas mais à direita, ou seja, são as mais ricas nos compostos mais voláteis (acetaldeído, acetato de etila e metanol). Por outro lado, o ácido acético, que é o composto menos volátil, é encontrado em maior porcentagem nas frações da cauda (4 e 5). A amostra 3, que é o coração e corresponde a 80% da amostra total, é a que está mais próxima da amostra 6 (não fracionada obtida pelas mesmas condições das frações).

## **IV. 2. Avaliação Sensorial**

### **IV. 2. 1. Desenvolvimento de Terminologia Descritiva.**

O desenvolvimento de descritores, para as diferentes amostras, segundo o método de descrição entrecruzada, possibilitou, inicialmente, a obtenção de 126 termos descritores, dos quais, 74 foram para aroma e 62 para sabor (Tabelas IV. 5 e 6). Certos grupos desses atributos forneceram o mesmo tipo de informação.

Através de discussão com a equipe de provadores, em presença de algumas das amostras analisadas e materiais de referência (tais como cafeína, mosto fermentado, folhas, melão e álcool isoamílico), procurou-se eliminar os termos sinônimos, ou de frequência muito baixa, chegando-se a uma lista com um total de 15 descritores, sendo 8 para aroma e 7 para sabor (Tabela IV.7).

Tabela IV. 5 - Descritores para aroma criados segundo o método de descrição entrecruzada para aguardentes de cana fracionadas, recém destiladas e comerciais.

Descritores	Frequência	Descritores	Frequência	Descritores	Frequência
Alcool	124	Mate	2	Licor	1
Aguado	3	Chá mate	1	Cinzano	1
Doce/adocicado	61	Ácido	2	Cola	3
Rapadura	1	Vinagre	1	Café	1
Melaço de cana	13	Azedo	1	Metálico	6
Madeira	37	Perfume	6	Alga	1
Rolha de cortiça	2	Flor/floral	3	Rancidez	1
Carvalho	3	Queimado	3	Amargo	1
Resina	1	Queima	2	Encorpado	2
Resina oleosa	1	Provoca espirros	1	Canela	1
Erva	30	Envelhecido	6	Seco	10
Pasto	1	Curtido	1	Sabão	1
Folha	1	Estragado	1	Remanescente	1
Mato/capim	1	Levedo	1	Característica de pinga/cachaça	7
Verde	1	Mosto	1	Fumaça	1
Aromáticos	4	Frutas	27	Ardida	6
Compostos Orgânicos	3	Banana	7	Adstringente	1
Cetônicos	6	Cítrico	1		
Aldeído	2	Cana	12		
Etanol	1	Caldo de cana	7		
Esteres	1				

Tabela IV.6 - Descritores para sabor criados pelo método de descrição entrecruzada para aguardentes de cana fracionadas, recém destiladas e comerciais.

Descritores	Frequência	Descritores	Frequência	Descritores	Frequência
Ardido	84	Corpo/textura	8	Cana	6
Queima	22	Encorpado	4	Caldo de cana	1
Picante	8	Densa	4	Melaço	1
Agressivo	2	Densidade	4	Bagaçõ	1
Aromático	2	Seco	13	Perfumado	1
Volátil	2	Resseca a garganta	3	Flor	1
Etanol	1	Frescor	1	Doce/adocicado	38
Oleosa	3	Defumado	1	Doce residual	1
Óleo	3	Fumaça	3	Cereais	1
Óleo mineral	1	Queimado	2	Mate	1
Erva	9	Resina	2	Mofo	1
Planta verde	1	Envelhecida	4	Metálico	15
Folha	1	Curtida	1	Petróleo	1
Raiz	1	Velha	1	Pinga/cachaça	2
Pasto	1	Álcool	55	Quente	3
Herbáceo	1	Aguado	27	Canela	1
Frutas	3			Ácido	1
Banana fermentada	1			Remanescente	1
				Macio	1

Tabela IV.7 - Descritores selecionados pelos provadores para aroma e sabor das diferentes aguardentes, através de discussões.

Descritores para Aroma	
Álcool	(AAL)
Melaço de cana	(AMEL)
Melaço de cana fermentado	(AMELF)
Madeira	(AMAD)
Erva	(AERV)
Frutas	(AFRU)
Compostos orgânicos	(ACOMP)
Perfume	(APER)
Descritores para Sabor	
Álcool	(SAL)
Amargo	(SAM)
Doce	(SDOC)
Madeira	(SMAD)
Erva	(SERV)
Adstringente	(SADS)
Encorpado	(SENC)

Para que todos os provadores realizassem da mesma maneira a avaliação dos atributos selecionados, nas reuniões abertas com a equipe, também foram discutidas as definições (Figura IV.5) referentes a cada atributo e apresentadas amostras representativas dos extremos de cada escala.

Utilizando-se a ficha com a lista dos descritores pré-selecionados (Figura IV. 6), foram avaliadas quatro amostras com quatro repetições. Aos dados obtidos dessa avaliação foi aplicada a Análise de Componentes Principais. A solução com 11 componentes principais foi considerada satisfatória, uma vez que com os mesmos já se pôde explicar cerca de 90% da variação entre as amostras (proporção acumulada igual a 0,89643) (Tabela IV. 8).

Para a seleção dos descritores que apresentaram maior quantidade de informações sobre as amostras, foram verificados os pesos de cada um deles nos 11 componentes principais escolhidos. Para isso foi calculada a média ponderada dos pesos nos 11 componentes, para cada um dos atributos, aplicando-se a seguinte fórmula:

$$f(x_j) = \sum_{i=1}^k \frac{\lambda_i |a_{ij}|}{k}$$

onde  $\lambda_i$  = Autovalores ("Eigenvalue"),  $a_{ij}$  = peso do atributo  $j$  no componente principal  $i$  e  $k = n^\circ$  de componentes principais.

Os valores utilizados para o cálculo das médias ponderadas de pesos encontram-se na Tabela IV. 8 (autovalores) e IV.9 (pesos) e os valores de médias obtidos para cada atributo encontram-se na Tabela IV. 10.

A Análise Discriminante por Passos foi aplicada para ordenar os atributos segundo seu poder de discriminação das amostras (Tabela IV. 11).

Finalmente, considerando-se em conjunto os dois critérios, foram selecionados os oito termos mais importantes pela quantidade de informação fornecida (Tabela IV. 10) e pelo poder de discriminação das amostras (Tabela IV. 11). Foi selecionado o descritor aroma de ervas (AERV), pois era o que fornecia maior quantidade de informação. Portanto, os atributos selecionados foram aroma de ervas (AERV), aroma

## **Definições dos descritores de aroma e sabor de aguardente.**

a) Descritores para aroma.

**Álcool** - aroma associado a etanol: ardido.

**Melaço de cana** - aroma associado ao do melaço de cana ou rapadura.

**Melaço de cana fermentado** - aroma associado ao de melaço de cana fermentado ou mosto fermentado.

**Madeira** - aroma associado a madeira, incluindo os termos: curtido e envelhecido.

**Erva** - aroma associado a ervas, incluindo os termos: folha, mato, mate, chá mate e verde.

**Frutas** - aroma associado a frutas em geral, incluindo banana.

**Compostos orgânicos** - aroma associado a compostos orgânicos tais como: acetona, aldeídos e esterés.

**Perfume** - aroma associado a perfumes florais, incluindo os termos: flor e floral.

Figura IV. 5. Definições dos atributos.

b) Descritores para sabor.

**Álcool** - sabor de álcool. De acordo com sua intensidade, está associado a outros termos tais como: ardido e picante.

**Amargo** - gosto percebido na língua associado a da cafeína.

**Doce** - gosto percebido na língua associado a de açúcares.

**Madeira** - sabor associado a madeira, incluindo os termos: curtido e envelhecido.

**Erva** - sabor associado a ervas, incluindo os termos: planta verde, folha e mate.

**Metálico** - sabor associado a metais tais como: cobre e ferro.

**Adstringente** - sensação na boca associada ao que se percebe com a banana verde.

**Encorpado** - sensação na boca associada à viscosidade.

Figura IV. 5. Definições dos atributos (continuação).

NOME: \_\_\_\_\_ DATA: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_ AMOSTRA: \_\_\_\_\_

Aspire, depois prove a amostra e avalie a intensidade de cada atributo de acordo com as escalas abaixo.

### AROMA

Álcool	-----
	fraco forte
Melaço	-----
	nenhum forte
Melaço de cana/ fermentado	-----
	nenhum forte
Madeira	-----
	nenhum forte
Erva	-----
	nenhum forte
Frutas	-----
	nenhum forte
Compostos Orgânicos	-----
	nenhum forte
Perfume	-----
	nenhum forte

Figura IV. 6. - Ficha para a avaliação sensorial com os descritores obtidos na pré-seleção através de discussões com a equipe.

## SABOR

Álcool	-----
	fraco forte
Amargo	-----
	nenhum forte
Doce	-----
	nenhum forte
Madeira	-----
	nenhum forte
Erya	-----
	nenhum forte
Adstringente	-----
	nenhum forte
Encorpado	-----
	fraco forte

Comentários: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Figura IV.6. - Ficha para a avaliação sensorial com os descritores obtidos na pré-seleção através de discussões com a equipe (continuação).

Tabela IV.8 - Análise de Componentes Principais. Autovalor e proporções de variação dos componentes.

Nº de componentes principais	Autovalor ("Eigenvalue")	Proporção de variação	Proporção acumulada de variação
1	2,69862	0,179908	0,17991
2	1,90183	0,126789	0,30670
3	1,62930	0,108620	0,41532
4	1,41005	0,094003	0,50932
5	1,21921	0,081280	0,59060
6	1,06508	0,071005	0,66161
7	0,84413	0,056275	0,71788
8	0,78422	0,052281	0,77016
9	0,74540	0,049693	0,81986
10	0,59805	0,039870	0,85973
11	0,55055	0,036704	<b>0,89643</b>
12	0,46986	0,031324	0,92775
13	0,40705	0,027137	0,95489
14	0,35708	0,023805	0,97869
15	0,31958	0,021305	1,00000

Tabela IV.9 - Análise de Componentes Principais. Peso de cada atributo em cada um dos componentes.

Atributos*	Componentes Principais					
	1	2	3	4	5	6
AAL	0,066637	0,493088	0,004052	0,258744	0,179097	0,146223
AMEL	0,203443	0,057792	0,221370	0,398050	0,578572	0,300004
AMELF	0,299374	0,085876	0,065359	0,365991	0,350451	0,261362
AMAD	0,286767	0,114066	0,107520	0,302097	0,061532	0,546856
AERV	0,252954	0,414760	0,100818	0,304015	0,265099	0,279231
AFRU	0,360296	0,086354	0,004608	0,007787	0,323452	0,143594
ACOMP	0,286767	0,114066	0,107520	0,302097	0,061532	0,546856
APER	0,363102	0,094201	0,034056	0,237577	0,319104	0,084967
SAL	0,093633	0,534091	0,039093	0,350935	0,175965	0,012952
SAM	0,131214	0,028725	0,500568	0,084103	0,203547	0,120903
SDOC	0,326100	0,000251	0,494929	0,073039	0,030376	0,110687
SMAD	0,125370	0,152816	0,109830	0,494349	0,071265	0,357495
SERV	0,266903	0,400411	0,002096	0,392827	0,082476	0,253783
SADS	0,260058	0,214296	0,454674	0,015010	0,048920	0,171781
SENC	0,135266	0,169377	0,449099	0,150875	0,160683	0,226334

\* Descrição dos atributos na Tabela IV.7.

Tabela IV.9. (continuação)

Atributos*	Componentes Principais					
	7	8	9	10	11	
AAL	0,163529	0,454513	0,269583	0,176173	0,112757	
AMEL	0,114531	0,336652	0,104263	0,388674	0,353165	
AMELF	0,005027	0,395441	0,147310	0,342536	0,197708	
AMAD	0,177730	0,314761	0,199492	0,150513	0,167170	
AERV	0,076188	0,116805	0,030816	0,126368	0,121689	
AFRU	0,081401	0,072432	0,676458	0,233679	0,311555	
ACOMP	0,177730	0,314761	0,199492	0,150513	0,167170	
APER	0,368800	0,209843	0,229021	0,194683	0,459807	
SAL	0,060936	0,063906	0,161298	0,125207	0,158427	
SAM	0,565750	0,209238	0,161298	0,125207	0,158427	
SDOC	0,067393	0,107858	0,042341	0,172618	0,385062	
SMAD	0,127953	0,243198	0,038733	0,374939	0,061148	
SERV	0,120697	0,162315	0,001940	0,039631	0,016378	
SADS	0,078534	0,239513	0,165252	0,523692	0,077281	
SENC	0,609699	0,155951	0,140665	0,150052	0,105401	

\* Descrição dos atributos na Tabela IV.7.

Tabela IV.10 - Ordenação dos atributos segundo a análise de componentes principais.

Atributos*	Média ponderada dos pesos
AERV	0,3444
AMEL	0,3155
SENC	0,2949
APER	0,2768
AMAD	0,2706
SERV	0,2705
AMELF	0,2682
SMAD	0,2640
ACOMP	0,2633
SADS	0,2628
SAL	0,2608
AAL	0,2478
SAM	0,2403
AFRU	0,2403
SDOC	0,2205

\* Descrição dos atributos na Tabela IV.7.

Tabela IV.11 - Análise Discriminante por passos. Ordem dos atributos segundo seu poder de discriminação.

Passo	Variável incluída*	F estatístico	Probabilidade F	Probabilidade $\lambda$
1	SAL	35,821	0,0001	0,0001
2	ACOMP	4,769	0,0032	0,0001
3	AMEL	3,259	0,0221	0,0001
4	AFRU	2,250	0,0819	0,0001
5	AMELF	1,892	0,1299	0,0001
6	SDOC	1,602	0,1880	0,0001
7	APER	1,350	0,2580	0,0001
8	SAM	1,220	0,3029	0,0001
9	SMAD	1,310	0,2712	0,0001
10	SENC	0,912	0,4378	0,0001

\* Descrição dos atributos na Tabela IV.7.

de melão de cana (AMEL), aroma de melão de cana fermentado (AMELF), aroma de perfume (APER), aroma de compostos orgânicos (ACOMP), sabor de álcool (SAL), sabor de madeira (SMAD) e encorpado (SENC).

Comparando-se estes atributos com os encontrados na literatura para whisky e vinho (Tabela II. 5), verifica-se que o SAL foi utilizado para whisky (McDaniel & Sawer, 1981) e APER (Amerine & Roessler, 1983) e AERV (Yong, 1987) para vinho. Além disso, foram encontrados termos similares aos selecionados neste trabalho, como sensação viscosa na boca (McDaniel & Sawer, 1981) para whisky e aroma de cedro e de madeira de carvalho (Yong, 1987) para vinho.

Com esses descritores selecionados, foi elaborada a ficha definitiva (Figura IV. 7) para a avaliação de aroma e sabor das aguardentes.

#### **IV 2. 2. Seleção de provadores**

Existem várias metodologias que podem ser usadas para a seleção de uma equipe de provadores, porém, a maioria recai numa seleção em que se avalia o provador em relação ao seu poder de discriminação, repetibilidade e concordância com os demais componentes da equipe (BRIEN et alii, 1987; MALEK et alii, 1986; DAMÁSIO & COSTELI, 1991; POWER et alii, 1984; STONE & SIDEL, 1975).

A seleção criteriosa dos provadores foi essencial para a formação de uma equipe sensorial analítica. Esta seleção foi baseada no poder de discriminação, repetibilidade e concordância de cada provador com os demais membros da equipe. A seleção processou-se considerando apenas os oito descritores selecionados (Figura IV. 7), usando os mesmos dados experimentais utilizados para a seleção destes descritores.

Para obter informação sobre o poder de discriminação e a repetibilidade dos provadores, foram aplicadas análises de variância (ANOVA) de dois fatores (amostras e repetições) para cada um deles, com os resultados de cada atributo em separado, de acordo com POWERS et alii (1984). Os resultados obtidos (valores de F) para cada um dos fatores em estudo, podem ser observados nas Tabelas IV. 12 e IV.13.

NOME: \_\_\_\_\_ DATA: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_ AMOSTRA: \_\_\_\_\_

Aspire, depois prove a amostra e avalie a intensidade de cada atributo de acordo com as escalas abaixo.

### AROMA

Erva	-----
	nenhum <span style="float: right;">forte</span>
Melaço de cana	-----
	nenhum <span style="float: right;">forte</span>
Melaço de cana/ fermentado	-----
	nenhum <span style="float: right;">forte</span>
Compostos orgânicos	-----
	nenhum <span style="float: right;">forte</span>
Perfume	-----
	nenhum <span style="float: right;">forte</span>

### SABOR

Álcool	-----
	fraco <span style="float: right;">forte</span>
Madeira	-----
	nenhum <span style="float: right;">forte</span>
Encorpado	-----
	fraco <span style="float: right;">forte</span>

Comentários: \_\_\_\_\_

Figura IV.7. - Ficha para a avaliação sensorial das aguardentes.

Tabela IV.12 - Valores de  $F_{amostras}$  para aroma e sabor.

Provedores	Atributos									
	AERV	AMEL	AMELF	ACOMP	APER	SAL	SMAD	SENC		
1	0,52	3,33*	0,64	0,86*	0,62	3,23*	0,62	1,01*		
2	4,10**	1,00*	1,00*		1,00*	9,11**	0,37	3,69*		
3	0,93*	2,25*		7,05**	1,85*	5,60**	6,27**	0,62		
4	1,00*	5,01**	1,16*	1,98*		11,51**	1,20*	5,84**		
5	0,74	2,07*		0,23	0,81	0,89*	4,15**	0,46		
6	0,90*	5,05**	0,44	3,85*	1,35*	6,30**	1,02*	1,28*		
7	1,00*	1,00*	0,81	0,82		14,33**	0,97*	1,00*		
8	38,39**	0,57	0,78	1,21*		20,06**	5,42**	6,66**		
9	1,25*	0,60	1,43*		0,27	31,95**	1,24*	5,95**		
10	0,70	0,67	0,63	3,06*	0,43	0,70	2,34*	0,96*		
11	1,13*		0,55	0,85	0,69	1,41*	7,78**	0,73		
12	1,00*	0,84	0,96*	1,44*	0,96*	0,87*	0,08	0,53		
13	1,49*	3,54*	15,82**	2,49*	1,91*	22,70**		9,11**		
14	0,39	0,25	0,91*	1,98*	2,59*	10,17**	5,02**	1,16*		
15	0,90*	7,05**	2,85*	0,65	1,15*	0,16	1,02*	0,48		

\* Descrição dos atributos na Tabela IV.7

$F_{0,05} = 3,86$

$F_{0,50} = 0,85$

Tabela IV.13 - Valores de  $F_{\text{repetições}}$  para aroma e sabor.

Provedores	Atributos*									
	AERV	AMEL	AMELF	ACOMP	APER	SAL	SMAD	SENC		
1	0,33	2,11	2,94	1,23	0,62	1,80	0,07	1,19		
2	1,55	1,00	1,00		1,00	1,62	0,37	1,57		
3	0,63	1,12		1,93	1,01	3,28	0,15	3,52		
4	1,00	0,73	1,49	1,33		0,26	1,13	0,79		
5	0,74	0,36		0,05	1,99	0,12	1,72	0,44		
6	0,46	0,48	0,54	1,20	0,99	2,65	0,40	0,11		
7	3,97*	2,53	0,74	0,82		4,21*	0,44	1,00		
8	17,25*	1,57	2,20	0,57		2,33	49,96*	2,56		
9	0,59	0,60	0,37		0,35	7,39*	2,15	2,94		
10	0,35	0,73	3,78	0,15	0,83	0,26	1,31	0,93		
11	4,56*		0,32	2,51	0,21	0,04	3,45	0,60		
12	1,00	0,87	1,40	1,61	0,96	0,15	1,00	1,43		
13	1,09	1,36	2,88	0,69	1,09	1,37		5,37*		
14	1,28	0,29	1,06	1,40	5,23*	1,27	2,19	1,81		
15	1,65	1,36	0,33	2,12	1,17	0,25	2,24	0,21		

\* Descrição dos atributos na Tabela IV.7.  
 $F_{0,05} = 3,86^*$

Com relação ao poder de discriminação, foi observada uma maior variação de poder de discriminação entre os provadores. Porém, de um modo geral, 11 dos provadores apresentaram pelo menos cinco valores de  $F_{\text{amostras}}$  significativos ao nível de 50%, ou seja, capacidade para discriminar as amostras a esse nível de significância em 62,5% dos parâmetros, o que representa um nível de discriminação aceitável (Tabela IV. 12)

Os resultados também revelaram uma alta reprodutibilidade dos provadores, pois apenas dois deles apresentaram valor de  $F_{\text{repetições}}$  significativo ( $p < 0,05$ ) para mais de um dos atributos (Tabela IV. 13).

Para a seleção dos provadores, foram usados os critérios de  $F_{\text{amostras}}$  significativo ( $p < 0,50$ ) e  $F_{\text{repetições}}$  não significativo ( $p > 0,05$ ), em pelo menos cinco atributos. Os provadores selecionados, foram os de número 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 12, 13, 14, e 15. Tendo já comprovado que todos estes 11 provadores podem ser aceitos com respeito a seu poder de discriminação e sua reprodutibilidade, verificou-se, pela ordem das médias das amostras, que também foi aceitável a concordância que cada indivíduo apresentava com o grupo.

#### **IV.2.3. Avaliação das amostras**

As sete amostras de aguardente recém destiladas (Figura III.1) e as duas comerciais foram avaliadas por nove provadores, dos 11 que haviam sido selecionados, já que dois dos provadores (nº 12 e 13) não puderam participar destas análises.

Os resultados da ANOVA (Tabela IV.14) mostraram que houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as amostras para a maioria dos parâmetros sensoriais excetuando-se os atributos aroma de melão de cana (AMEL), aroma de melão de cana fermentado (AMELF) e sabor de madeira (SMAD).

Quanto aos provadores, apesar de haver diferença significativa entre os mesmos para todos os atributos, o efeito da interação provador\*amostra, que melhor reflete a concordância da equipe (STONE & SIDEL, 1985), foi significativo para somente dois atributos. Portanto, pode-se considerar que a equipe de provadores apresentou uma eficiência satisfatória.

Tabela IV.14 - Valores de F da análise de variância para cada atributo e lambda de Wilk obtido da análise de variância multivariada para todos os atributos.

	Causas de variação		
	Amostra	Provedor	Amostra*Provedor
<b>AROMA</b>			
Erva	2,87**	26,32**	1,40
Melaço de cana	1,97	29,60**	1,40
Melaço de cana fermentado	0,93	13,76**	0,67
Perfume	2,26*	6,55**	1,31
Compostos orgânicos	2,55*	25,65**	2,13**
<b>SABOR</b>			
Álcool	21,61**	21,97**	0,90
Madeira	0,48	27,94**	1,12
Encorpado	2,63**	32,39**	2,04**
Lambda de Wilk	3,0692** (p<0,0001)	18,8238** (p<0,0001)	

$F_{am} = F_{prov}$  para 5% = 2,00\* e para 1% = 2,62\*\*  
8,135 8,135

$F_{am * prov}$  para 5% = 1,40\* e para 1% = 1,83\*\*

Considerando-se todos os atributos em conjunto, os resultados da análise de variância multivariada (MANOVA) indicaram que houve diferença significativa ( $p < 0,0001$ ) entre as amostras.

Para saber quais as amostras que se diferenciaram, para cada atributo, foram determinados os valores de diferença mínima significativa (DMS) pelo teste de Tukey e realizada a comparação entre as médias, expressas na Tabela IV.15.

Para os atributos aroma de perfume (APER), aroma de compostos orgânicos (ACOMP) e sabor de álcool (SAL) a amostra que apresentou valor mais alto foi a amostra 1 (fração 1 - cabeça). Para os mesmos parâmetros, as amostras que apresentaram valores mais baixos foram as da cauda (amostras 4 e 5). Isto pode ser explicado pelo fato dos teores mais elevados de esteres, aldeído e álcoois superiores encontrarem-se na fração da cabeça (CANTAGREL, 1989).

Com relação ao atributo aroma de erva (AERV), foi observado praticamente o inverso dos atributos anteriores, isto é, as amostras da cabeça (amostras 1 e 2) foram as que apresentaram valores mais baixos e a amostra 5 (segunda fração da cauda) apresentou o valor mais alto. Por outro lado, para o atributo sabor de encorpado (SENC) só houve diferença entre as amostras da cauda (4 e 5) e a amostra 6, sendo que a amostra 6 foi a que apresentou valor mais alto. Portanto, de um modo geral, as amostras que mais se diferenciaram entre si, foram as frações da cabeça (amostra 1 e 2) e da cauda (amostras 4 e 5), que apresentaram diferenças significativas com relação aos atributos APER, ACOMP, SAL e AERV. Por outro lado, as amostras não fracionadas (6, 7, 8 e 9) e a fração do coração (amostra 3) não apresentaram diferença significativa entre si, com exceção do atributo SAL em que a amostra 3 diferiu significativamente ( $p < 0,05$ ) da amostra 8.

Como resultado da aplicação da técnica estatística análise de componentes principais, nas Figuras IV. 8 e IV.9 estão representadas as configurações dos atributos sensoriais das diferentes amostras de aguardentes, bem como a distribuição das mesmas. Verificou-se que os dois primeiros componentes principais explicam 42% da variabilidade das amostras. Sendo essa percentagem de explicação não muito alta, deve-se ter bastante cuidado com a interpretação do gráfico. Por essa razão, deve-se considerar também a informação obtida pelo componente principal 3 (PRIN 3), que explica 15% da variabilidade das

Tabela IV.15 - Médias para atributos sensoriais (1,2)

Nº Amostras*	Aroma									Sabor		
	AERV	AMEL	APER	AMELF	ACOMP	SMAD	SAL	SENC				
1 Fração cabeça 1	1,73 <sup>a</sup>	1,54 <sup>a</sup>	1,40 <sup>b</sup>	1,50 <sup>a</sup>	3,30 <sup>b</sup>	4,10 <sup>a</sup>	7,45 <sup>c</sup>	4,27 <sup>ab</sup>				
2 Fração cabeça 2	1,40 <sup>a</sup>	2,80 <sup>a</sup>	0,80 <sup>ab</sup>	1,52 <sup>a</sup>	2,95 <sup>ab</sup>	4,12 <sup>a</sup>	7,38 <sup>c</sup>	3,83 <sup>ab</sup>				
3 Fração coração	2,38 <sup>ab</sup>	1,94 <sup>a</sup>	0,76 <sup>ab</sup>	2,24 <sup>a</sup>	2,83 <sup>ab</sup>	4,25 <sup>a</sup>	6,90 <sup>c</sup>	4,08 <sup>ab</sup>				
4 Fração cauda 1	2,05 <sup>ab</sup>	2,60 <sup>a</sup>	0,65 <sup>ab</sup>	1,91 <sup>a</sup>	1,84 <sup>a</sup>	4,32 <sup>a</sup>	4,28 <sup>ab</sup>	3,38 <sup>a</sup>				
5 Fração cauda 2	3,04 <sup>b</sup>	2,59 <sup>a</sup>	0,44 <sup>a</sup>	2,00 <sup>a</sup>	2,01 <sup>ab</sup>	5,01 <sup>a</sup>	3,55 <sup>a</sup>	3,63 <sup>a</sup>				
6 Intermitente	1,89 <sup>ab</sup>	1,55 <sup>a</sup>	0,85 <sup>ab</sup>	1,19 <sup>a</sup>	2,86 <sup>ab</sup>	4,50 <sup>a</sup>	6,55 <sup>cd</sup>	5,14 <sup>b</sup>				
7 Contínua	1,63 <sup>a</sup>	2,26 <sup>a</sup>	1,09 <sup>ab</sup>	1,58 <sup>a</sup>	2,30 <sup>ab</sup>	4,33 <sup>a</sup>	5,78 <sup>cd</sup>	4,42 <sup>ab</sup>				
8 Murim-Mirim	1,69 <sup>a</sup>	1,59 <sup>a</sup>	0,78 <sup>ab</sup>	1,58 <sup>a</sup>	2,32 <sup>ab</sup>	4,16 <sup>a</sup>	5,57 <sup>bc</sup>	3,75 <sup>ab</sup>				
9 "Artesanal"	1,72 <sup>a</sup>	2,00 <sup>a</sup>	1,18 <sup>ab</sup>	1,19 <sup>a</sup>	2,03 <sup>ab</sup>	4,57 <sup>a</sup>	6,74 <sup>cd</sup>	4,06 <sup>ab</sup>				
DMS (3)	1,30	-	0,87	-	1,41	-	1,31	1,43				

(1) Médias de 24 valores.

(2) Médias com diferente letra, em cada coluna, apresentam diferenças significativas só a nível de 5%.

(3) DMS = diferença mínima significativa ( $p < 0,05$ ).

\* Amostra 1 e 2 = amostra de cabeça, amostra 3 = amostra de coração, amostra 4 e 5 = amostra de cauda, amostra 6 = amostra não fracionada, amostra 7 = amostra contínua, amostra 8 = Murim-Mirim e amostra 9 = amostra "Artesanal".

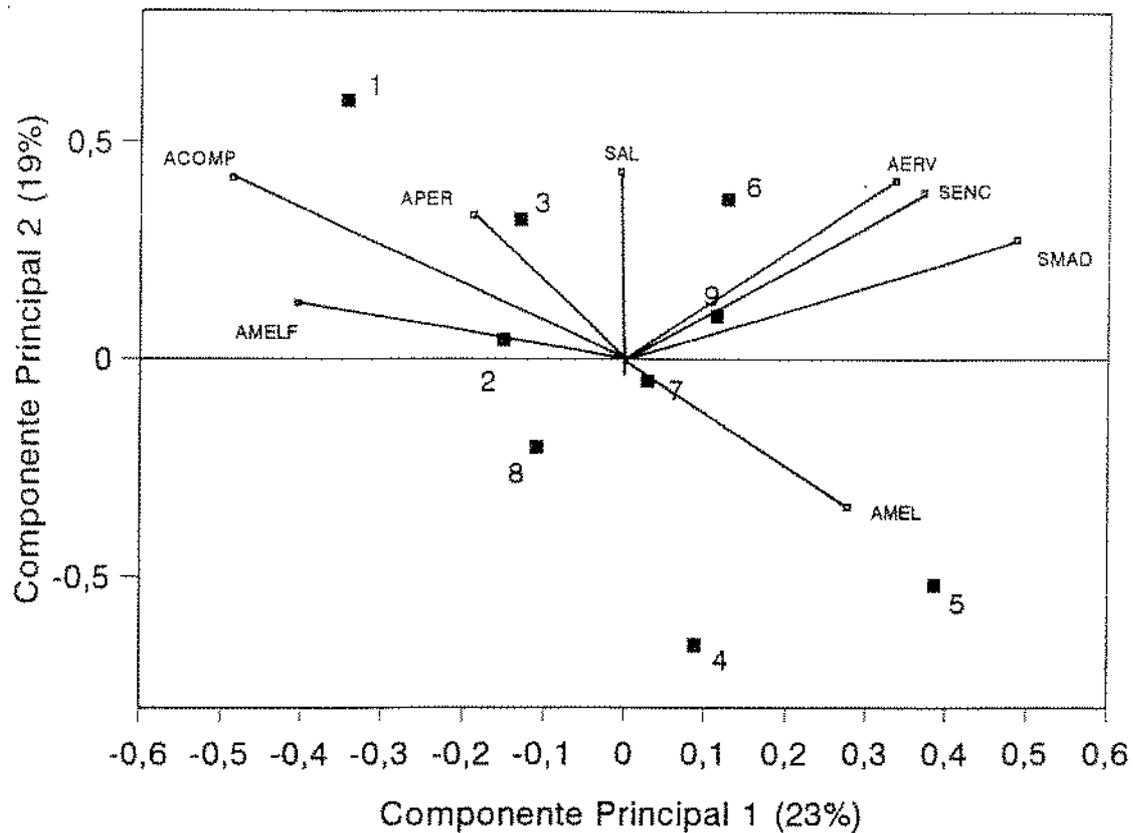


Figura IV.8. Projeção bidimensional dos dados obtidos da análise de componentes principais para atributos sensoriais, para os dois primeiros componentes principais. Descrição das amostras (1 a 9) na Tabela IV.1 e dos atributos na Tabela IV.7.

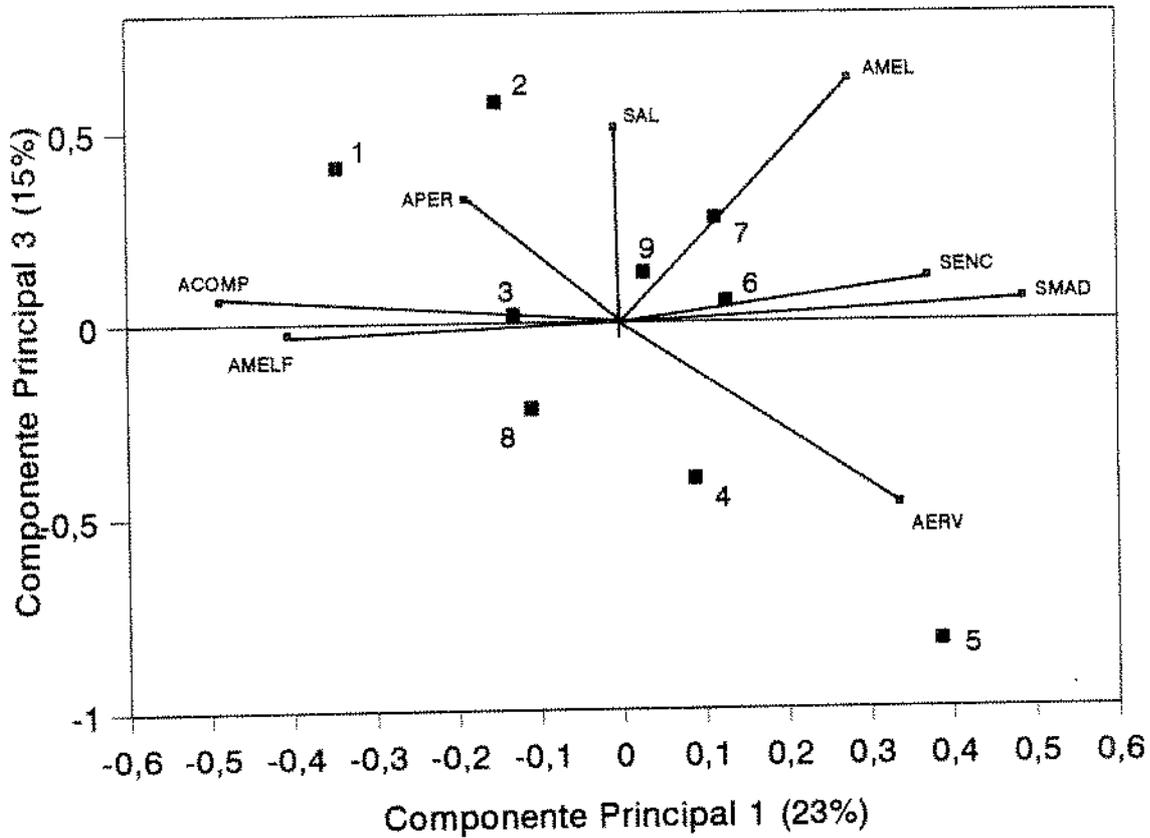


Figura IV.9. Projeção bidimensional dos dados obtidos da análise de componentes principais para atributos sensoriais, para os componentes principais 1 e 3. Descrição das amostras (1 a 9) na Tabela IV.1 e dos atributos na Tabela IV.7.

amostras. Num trabalho semelhante a este sobre a avaliação sensorial de whisky, PIGGOTT (1993) obteve que os dois primeiros componentes principais explicavam somente 35% da variabilidade entre as amostras.

Os 23% da variabilidade entre as amostras, explicada pelo primeiro componente principal (PRIN 1), foi devido principalmente ao fato das amostras variarem com relação aos atributos SMAD de um lado e ACOMP do outro. Por outro lado, a variabilidade de 19% explicada pelo segundo componente principal (PRIN 2), foi devida principalmente à variação entre as amostras com relação aos atributos ACOMP, AERV, SAL e SENC por um lado e AMEL por outro. Finalmente a variabilidade de 15% explicada pelo PRIN 3, foi devida principalmente à variação entre as amostras com relação aos atributos AMEL e AERV.

O atributo sensorial aroma de compostos orgânicos (ACOMP), que é o maior vetor, é o que melhor explica a variação entre as amostras de aguardente. Também podemos considerar os vetores dos atributos sabor de madeira (SMAD), encorpado (SENC) e aroma de erva (AERV) como vetores de importância para explicar a variação entre as amostras. Os atributos de vetores de menor dimensão, foram aroma de perfume (APER) e sabor de álcool (SAL). Entretanto, a ANOVA mostra que para o atributo SMAD, não houve diferença significativa entre as amostras e por outro lado, para os atributos APER e SAL, que pareciam ser de menor importância, houve diferença significativa entre as mesmas. Com relação ao gráfico PRIN 1 e PRIN 3 os atributos de maior vetor, foram os de AMEL e AERV, enquanto, o atributo de menor vetor, foi APER.

Vetores mais próximos indicam atributos que possivelmente apresentam alta correlação positiva entre si. Logo, observando-se o gráfico de PRIN 1 e PRIN 2, verifica-se que existe grande possibilidade de haver correlação positiva entre os atributos AERV e SENC. Porém, ao observar o gráfico de PRIN 1 e PRIN 3, o ângulo entre estes dois atributos indica que não deve haver correlação significativa entre eles. Considerando-se os três primeiros componentes principais, os atributos mais correlacionados entre si são ACOMP e AMELF por um lado e SENC e SMAD por outro. Porém, ao se comparar os valores de coeficiente de correlação ( $r$ ) entre os atributos, verifica-se que foram obtidos os valores 0,2808 e 0,2854 para estes dois pares de atributos, respectivamente e as correlações mais altas foram para AERV e SMAD ( $r = 0,3471$ ) e ACOMP e SAL ( $r = 0,2875$ ). De qualquer maneira, esses valores indicam não haver boa correlação entre nenhum par de atributos. Esse fato reflete a eficiência da seleção dos atributos realizada anteriormente.

As amostras mais diferenciadas do centro do grupo são as frações da cabeça e cauda (amostras 1, 2, 4 e 5). Considerando-se somente PRIN 1, as frações de 1 a 5 estão localizadas numa seqüência da direita para a esquerda. Embora não esteja muito claro no gráfico de PRIN 1 e PRIN 2, considerando-se também o gráfico de PRIN 1 e PRIN 3, as frações da cabeça (amostras 1 e 2), estão próximas entre si e distanciam-se bastante das amostras da cauda (4 e 5). A amostra 1 (primeira fração da cabeça), que se localiza na parte superior dos mapas, é a que apresenta maiores intensidades dos atributos aroma de compostos orgânicos (ACOMP) e perfume (APER) e sabor de álcool (SAL). As amostras 4 e 5, localizadas na parte inferior dos gráficos, apresentam maiores intensidades do aroma de erva (AERV).

A fração 3 é a mais usada para a fabricação da aguardente comercial e esta é a que mais se aproxima da amostra 6 (não fracionada), fabricada do mesmo vinho das frações e obtida do mesmo alambique. As amostras 6 e 7, que são do mesmo vinho, porém obtidas através de diferentes destilações, encontram-se próximas entre si.

As amostras comerciais (8 e 9), apesar de se encontrarem no mesmo grupo das recém destiladas (6 e 7), apresentaram uma maior distância entre si.

#### **IV.3. Correlação entre as medidas sensoriais e instrumentais.**

Após os estudos efetuados para a caracterização físico-química e sensorial das diferentes amostras, foi analisada a relação existente entre os dois tipos de medidas. Inicialmente estudou-se a relação entre a informação que proporciona cada conjunto de medidas, de uma maneira global, para depois encontrar as equações que relacionem as variações sensoriais com as físico-químicas.

Para se obter informação sobre a relação entre as propriedades físico-químicas e atributos sensoriais de forma conjunta, foram comparados os resultados das análises de componentes principais para compostos voláteis (Figura IV.4) e para as características sensoriais (Figuras IV.8 e IV. 9).

Em ambos os mapas, as frações (amostras 1 a 5) apresentam-se em uma seqüência em relação ao componente principal 1. As amostras não fracionadas (6, 7, 8 e 9) encontram-se na mesma região da amostra 3 (fração do coração). Porém, no mapa para os

atributos sensoriais observa-se um maior distanciamento das frações da cabeça (amostras 1 e 2) e da cauda (amostras 4 e 5) com relação ao restante das amostras.

Outra diferença que se observa entre os mapas é que, para o dos compostos voláteis, algumas das amostras se distribuem formando certos grupos (amostras 4 e 5 e amostras 3 e 6), enquanto para os atributos sensoriais as amostras apresentam uma distribuição mais dispersa.

Além disso, observa-se que a região onde se localizam as frações da cabeça (amostra 1 e 2) corresponde a maior intensidade dos compostos mais voláteis e, no caso das medidas sensoriais, a maior intensidade dos atributos ACOMP, APER e SAL. Desta forma, os mapas sugerem que estes atributos podem ser dados principalmente pelos compostos n-propanol, metanol e acetato de etila.

Concluindo, pode-se dizer que o conjunto das medidas dos compostos voláteis pode estimar razoavelmente bem o conjunto de medidas sensoriais das amostras.

A análise estatística por regressão múltipla, foi efetuada para obter equações que relacionassem cada atributo sensorial e os compostos voláteis.

Analisando-se os resultados da Tabela IV.16, verifica-se que para todos os atributos sensoriais foram encontradas equações em função dos parâmetros químicos "compostos voláteis", com valores de coeficientes de determinação ( $R^2$ ), bastante altos, que variam de 0,880 para AERV à 0,997 para SENC. É interessante que os atributos de sabor SMAD, SAL, e SENC foram os que apresentaram maiores valores de  $R^2$  (0,994, 0,993 e 0,997, respectivamente), ou seja, são os que melhor podem ser explicados por este tipo de equação. Por outro lado, o AERV, que apresentou menor valor de  $R^2$ , também foi o atributo responsável pelo distanciamento das frações 4 e 5 das outras amostras nas Figuras IV.8 e IV.9. O fato desse atributo ser o pior estimado pela medida dos compostos voláteis pode explicar porque na Figura IV. 4 estas frações não estejam tão separadas das outras amostras.

Para simplificar a análise de compostos voláteis, pode ser interessante prever o atributo sensorial com a determinação da concentração de apenas um dos compostos voláteis. Por isso, foi aplicada a regressão simples com o composto volátil que mais se correlacionava com o atributo, de acordo com a Tabela IV. 17.

Tabela IV.16 - Equações para cada atributo sensorial em função de vários compostos voláteis.

AERV =	5,2690	-26,3477 ACET	+ 96,4174 ETIL	-217,8710 MET	+ 1,5739 BUT	-51,3290 NB	-14,3477 AMI	- 4,9603 ACC	(R <sup>2</sup> = 0,880)
AMEL =	-103,8500	+33,1140 MET	+ 3,8465 BUT	-113,7510 NB	+ 9,8546 AMI	+ 3,6911 ACC	+ 1,0630 ET	-26,7273 ISO	(R <sup>2</sup> = 0,950)
APER =	2,4380	- 7,0875 ACET	+ 49,1863 ETIL	- 98,0010 MET	+ 62,8970 NB	- 8,2475 AMI	- 9,7475 ACC	+ 3,9209 ISO	(R <sup>2</sup> = 0,934)
AMELF =	3,216	- 7,8836 ACET	+ 3,2970 ETIL	+ 5,0732 BUT	-225,7710 NB	+ 1,5636 AMI	- 0,5888 ACC	-25,3854 ISO	(R <sup>2</sup> = 0,961)
ACOMP =	56,5080	-46,2347 ETIL	+ 36,6700 MET	- 1,2337 BUT	+ 2,5899 AMI	- 0,5471 ET	+ 6,0821 ISO	+ 3,9918 NP	(R <sup>2</sup> = 0,960)
SMAD =	-603,3800	-98,6942 ETIL	+ 53,9790 MET	+ 28,0377 AMI	+ 21,7389 ACC	+ 6,0783 ET	- 0,9868 ISO	+20,8607 NP	(R <sup>2</sup> = 0,994)
SAL =	336,4330	+54,6948 ETIL	-259,2510 MET	- 30,6228 AMI	- 39,5699 ACC	- 3,2391 ET	+73,1560 ISO	-15,4579 NP	(R <sup>2</sup> = 0,993)
SENC =	430,4410	-12,7884 BUT	+479,6580 NB	- 4,5077 AMI	+ 7,5557 ACC	- 4,3334 ET	+73,1560 NB	-15,4579 NP	(R <sup>2</sup> = 0,997)

CET - Acetaldeído

MET - Metanol

ETIL - Acetato de etila

BUT - Butanol

NB - n-Butanol

AMI - Álcool isoamílico

ACC - Ácido acético

ET - Etanol

ISO - Isobutanol

NP - n-Propanol

\* Descrição dos atributos na Tabela IV.7.

Tabela IV.17 - Valores de coeficiente de correlação (r) entre atributos sensoriais e percentagem (%) de compostos voláteis.

Atributos* sensoriais	Compostos voláteis**										
	ACET	EIL	MET	ET	NP	BUT	ISO	NB	AMI	ACC	
AERV	-0,3256	-0,4032	-0,3888	0,1517	-0,2547	-0,3904	-0,1969	0,4734	-0,5908	<b>0,7474</b>	
AMEL	-0,0513	-0,0484	-0,2334	-0,0922	-0,0250	-0,2840	<b>-0,7545</b>	0,3737	-0,1415	0,5552	
AMELF	-0,5206	-0,2154	-0,1798	-0,0762	-0,0541	0,3366	-0,2316	0,4207	-0,4095	<b>0,6768</b>	
ACOMP	-0,1604	0,7240	0,7640	-0,7972	<b>0,8143</b>	0,4124	0,5475	0,1377	0,7053	-0,2470	
APER	0,5275	0,5325	0,4838	-0,2790	0,3880	0,1943	<b>-0,7913</b>	-0,4319	0,7481	-0,7500	
SAL	0,3624	0,6259	0,5451	-0,5354	0,5871	0,0392	0,5308	-0,2960	<b>0,8387</b>	-0,6554	
SMAD	0,0623	-0,4995	<b>-0,5910</b>	0,4039	-0,4695	0,0124	-0,3412	0,2558	-0,5053	0,4604	
SENC	-0,0322	0,0176	0,0577	-0,1298	0,1116	0,2561	<b>0,3705</b>	0,1090	0,2573	-0,3596	

\* Descrição dos atributos na Tabela IV.7.

\*\* Descrição dos compostos voláteis na Tabela IV.16.

Analisando as equações obtidas (Tabela IV. 18), verifica-se que os coeficientes de determinação ( $r^2$ ) variaram de 0,137 a 0,703. A maior correlação ocorreu com o atributo SAL, ou seja, este é o atributo sensorial mais facilmente explicado pela concentração de um composto volátil. Além deste atributo, somente os atributos APER, AERV, AMEL e ACOMP podem ser razoavelmente estimados com apenas um parâmetro físico-químico, com  $r^2$  acima de 0,5 (MOSKOWITZ, 1983).

Tabela IV.18 - Equações para cada atributo sensorial em função do composto volátil que mais se cor relaciona.

AERV*=	1,362	+4,7436	Acc**	(r <sup>2</sup> = 0,559)
AMEL=	2,624	-6,2440	Iso	(r <sup>2</sup> = 0,569)
APER=	0,554	+3,9257	Iso	(r <sup>2</sup> = 0,626)
AMELF=	1,256	+3,0635	Acc	(r <sup>2</sup> = 0,458)
ACOMP=	2,094	+1,8135	Np	(r <sup>2</sup> = 0,663)
SMAD=	4,726	-15,6366	Met	(r <sup>2</sup> = 0,349)
SAL=	4,518	+11,6325	Ami	(r <sup>2</sup> = 0,703)
SENC=	3,788	+3,2468	Iso	(r <sup>2</sup> = 0,137)

---

r<sup>2</sup> Coeficiente de determinação.

\* Descrição dos atributos na Tabela IV.7.

\*\* Descrição dos compostos voláteis na Tabela IV.16.

## V. CONCLUSÕES.

Os dados obtidos permitem formular as seguintes conclusões:

As frações da cauda revelaram os maiores teores de acidez total e volátil enquanto as frações da cabeça mostraram maiores teores de álcool.

O menor teor alcoólico da aguardente comercial Murim-Mirim, pode estar associado a tecnologia de processamento da mesma.

Todas as amostras apresentaram teores de cobre acima do limite permitido de 5mg/L. As aguardentes recém processadas apresentaram valores mais altos, principalmente quando se utilizou o alambique de cobre. Entre as frações, as que apresentaram maiores teores foram as da cabeça.

O composto volátil predominante em todas as amostras foi o etanol (97,447 a 99,739% ). Entre os restantes, o de maior concentração para a maioria das amostras foi o 2-butanol (exceção apenas da fração 3 - coração, e na amostra 8 - comercial.). A fração 1 da cabeça foi a que apresentou maior conteúdo de metanol (0,047%), porém esse valor ficou bem abaixo do limite permitido pela legislação (0,25%). As amostras 6 e 7, ambas não fracionadas e produzidas do mesmo vinho, porém por diferentes destilações (alambique de cobre e coluna de aço inoxidável/bandeja de cobre, respectivamente), apresentaram perfis de compostos voláteis muito semelhantes.

Ao se aplicar a análise de componentes principais aos valores de compostos voláteis, verificou-se uma similaridade entre as duas amostras comerciais, assim como entre as duas recém destiladas não fracionadas. As amostras que mais se distanciaram das outras foram as frações da cabeça, que apresentaram-se mais ricas nos compostos mais voláteis (acetaldeído, acetato de etila e metanol), e as frações da cauda, que foram as que apresentaram maior concentração do ácido acético.

O método de descrição entrecruzada mostrou-se adequado para gerar a lista de termos utilizada na análise sensorial descritiva das amostras.

A aplicação de técnicas estatísticas possibilitou obter uma lista de oito atributos: aroma de erva (AERV), aroma de melão de cana (AMEL), aroma de melão de cana fermentado (AMELF), aroma de compostos orgânicos (ACOMP), aroma de perfume (APER), sabor de álcool (SAL), sabor de madeira (SMAD) e sabor de encorpado (SENC). Nessa seleção foi possível eliminar atributos que forneciam o mesmo tipo de informação, o que foi comprovado pela baixa correlação entre eles (coeficientes de correlação menores que 0,35) ao se analisar os dados obtido da avaliação de nove amostras.

A análise de variância indicou existir diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as amostras, para a maioria dos parâmetros sensoriais (AERV, APER, ACOMP, SAL e SENC), enquanto a análise de variância multivariada indicou diferença significativa ( $p < 0,0001$ ) entre as amostras. Entretanto a interação amostra\*provedor foi significativa apenas para dois atributos, o que demonstrou um consenso satisfatório da equipe de provedores.

De modo geral, para os atributos APER, ACOMP e SAL as frações da cabeça apresentaram valores mais altos e as da cauda os valores mais baixos, enquanto com relação ao atributo AERV foi observado o inverso.

O mapa de distribuição das amostras, obtido da análise dos componentes principais aplicada aos dados dos atributos sensoriais, apresentou-se similar ao obtido para os compostos voláteis. Portanto, pode-se dizer que o conjunto das medidas dos compostos voláteis pode estimar razoavelmente o conjunto das medidas sensoriais das amostras.

Para todos os atributos sensoriais, foi possível obter equações, em função de vários compostos voláteis, com valores de coeficiente de determinação maiores que 0,880. Porém, com relação às equações em função de apenas um composto volátil, somente para os atributos SAL, APER, e ACOMP foi possível obter coeficientes de determinação maiores que 0,6.

## VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUARDENTE EM MINAS GERAIS. 1982. Instituto de Desenvolvimento Industrial. Belo Horizonte. 89p.
- ALMEIDA, J. R. de; VALSECCHI, O.; NOVAIS, R. F. 1947. Envelhecimento das aguardentes. **Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"**. Piracicaba. São Paulo. p.10-83.
- ALMEIDA, M. E. W. de & BARRETO, H. H. C. 1971. Álcoois superiores em aguardente de cana por cromatografia em fase gasosa. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**. 31 : 117-24, São Paulo.
- AMERINE, M. A. & ROESSLER, E. B. 1983. **Wines, their sensory evaluation**. W. H. Freeman and co. New York, 432p.
- ARAÚJO, N. Q. & FERREIRA, T. B. C. 1975. Características das bebidas alcoólicas brasileiras. **Inf. INT**, 8 (7): 8-21.
- AQUARONE, E.; LIMA, U. A.; BORZANI, W. 1983. **Alimentos e bebidas produzidas por fermentação**. São Paulo, Edgar Blucher. p. 79-103 (Biotecnologia, v. 5).
- AYRES, G.C. M. de. 1960. Fatores físicos e químicos que influem sobre a fermentação alcoólica. In: ALMEIDA, J. R. de et alii. **Fermentação alcoólica**. Ed. Instituto Zimotécnico-USP. Piracicaba. (1) p.103-18.
- BARROS, G. A. de; RIBEIRO, J. C. G. M., ROLIM, A. A. B. 1988. **Produção de aguardente em Catas Altas: estudo de préviabilidade econômica**. Belo Horizonte: INDI, 49p (INDI/SAI/002/VP - 106/88).
- BARROS, G. A. de, RIBEIRO, J.C.M., ROLIM, A. A. B. 1989. **Produção de aguardente: estudo de pré-viabilidade econômica**. Belo Horizonte; INDI, 32p. (INDI/SAI/001/VP - /01/89).

- BENTON, H. H., editor. 1975. Bebidas alcoólicas. **Enciclopédia Barsa**. 3: 73-5. São Paulo.
- BERRY, D. R. 1984. The physiology and microbiology of scotch whisky production. In: **Progress in industrial microbiology**. Amsterdam:Elsevier. Cap. 3, p. 199 - 243.
- BORGES, J. M. 1965. **Aguardente de cana**. Viçosa: UFMG, 1965. 29p. (Série de divulgação, 3).
- BRASIL, Ministério da Agricultura. 1974. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Laboratório Nacional de Referência Vegetal. **Metodologia de análises de bebidas e vinagres**. 67p.
- BRASIL, Ministério da Agricultura. 1974. **Destilados alcoólicos**: portaria nº 371, de 9/10/; decreto nº 73.267 de 6/12/73. Brasília.
- BRASIL, Ministério da Agricultura. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. **Complementação de padrões de identidade e qualidade**. Brasília, s.d. p. 11-13 (Documento oficializado pela Port. 371, pub. no D.O.U. de 18/09/74).
- BRIEN, C. J.; MAY, P.; MAYO, O. 1987. Analysis of judge performance in wine-quality evaluations. **J. Food Sci.** 52: 5 1273-1279
- CÁCERES, M<sup>a</sup>. I.; LÓPEZ, A.; VILLANÚA Y CÁCERES, J. M. 1983. Estudio analítico comparativo de whiskies importados según su procedencia y años de envejecimiento. In: **Análises de bromatología**. TOMO 33, v. 2, p 157-74. Madrid.
- CANTAGREL, R. 1989. A scientific approach to quality control for cognac spirits. In: **Distilled beverage flavour**. Cambridge: Ellis Horwoold, cap.10, p. 117-132.
- CASCUDO, L. C. da 1986 **Prelúdio da cachaça**. Belo Horizonte, Itatiaia. 82 p.
- COCHRAN, H. C. & COX, G. M. 1957. **Experimental designs**. 2.ed. New York, Wiley, 611p.

- DAHER, A. L. K. & FREITAS, F. J. S. 1980. Determinação de cobre em bebidas. **Arq. Biol. Tecnol.**, 23: 1-9.
- DAMÁSIO, M, H. 1990. **Medida das propriedades mecânicas e da textura de géis mistos de k-carragenato-goma garrofin-goma guar. Influência da composição e relação entre os dados instrumentais e sensoriais.** Campinas - S.P., 263p. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP.
- DAMÁSIO, M. H. & COSTELL, E. 1991. Análisis sensorial descriptivo: Generación de descriptores y selección de catadores. **Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment.** 31 (2): 165-78 Valência.
- FARIA, J. B. 1989. **A influência do cobre na qualidade das aguardentes de cana (Saccharum officinarum, L.).** São Paulo, 93 p. Tese (Doutorado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas, USP.
- FARIA, J. B. & PURCHET-CAMPOS, M. A. 1989. Eliminação do cobre contaminante das aguardentes de cana (*Saccharum officinarum*, L.) brasileiras. **Alim. Nutr.**, 1:117-26.
- FARIA, J. B. & LOURENÇO, E. J. 1990. Influência do cobre na composição das aguardentes de cana (*Saccharum officinarum*, L.). **Alim. Nutr.**, 2: 93 - 100.
- FARIA, J. B.; DELIZA, R.; ROSSI, E. A. 1993. Compostos sulfurados e a qualidade das aguardentes de cana (*Saccharum officinarum*, L.). **Rev. Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos - SBCTA**, 13 (1) 1-109. Campinas.
- FENOCCHIO, P. 1972. Pesquisa sobre análise de aguardentes. **Boletim Técnico** 79. Pelotas, R.S. 47p.
- GALLEGO, R.; BERNAL, J. L.; M<sup>a</sup> J. N. del. 1977. Determination de hierro, cobre, manganeso, cinc y plomo en vinos por espectroscopia de absorción atómica. **Anal.Bromatol.** 33 (2): 175-90. Madrid.
- GALHIANE, M. S. 1988. **Análise de aroma em bebidas por cromatografia gasosa de alta resolução.** São Carlos, tese (Mestrado) Instituto de Física e Química, USP. 99p.

- GEDDES, P. A. & RIFFIKIN, H. L. 1989. Influence of lactic acid bacteria on aldehyde, ester and higher alcohol formation during scotch whisky fermentation. In: PIGGOTT, J. A. & PATERSON, A. **Distilled beverage flavour**. Cambridge: Ellis Horwood. cap. 17, p. 192-99.
- GERDES, D. L.; BURNES, E. E.; HARROW, L. S. 1987. Some effects of gelling agents and sweeteners on high and low sugar content carbohydrate gels. **Lebensmittel-Wissenschaft end Technologie**. **20** (6): 282-86.
- GONÇALVES, A. V. 1970. **Aguardentes v nicas resultantes de interven o de mercado na região dos vinhos verdes**. Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes, 77p. Lisboa.
- GRAVATÁ, C. E. 1991. **Manual da cachaça**. Belo Horizonte. 78 p.
- GUTCHO, M. H. 1976. **Alcoholic beverages processes**. 351p. U.S.A.
- HELLEMANN, U.; TUORILA, H.; SALOVAARA, H.; TARKKONEN, L. 1987. Sensory profiling and multidimensional scaling of selected finnish rye breads. **International J. Food Sci. Technol.** **22** (6): 693-700.
- HEYMANN, H. & NOBLE, A. C. 1989. Comparison of canonical variate and principal component analyses of wine descriptive analysis data. **J. Food Sci.** **54** (5): 1335-1358.
- JOHONSON, H. 1988. **Atlas mundial de vinhos e aguardentes**. Edi es Siciliano. São Paulo. 319 p.
- KRAUSE, M. V. & MAHAN, L. K. 1991. **Alimentos, nutri o e dietoterapia**. Livraria Roca Ltda. São Paulo. p. 11-23.
- KONINGSBACHER, K. & DONWORTH, M. E. 1966. Beverage flavours. In: **Advances in chemistry series 56. Flavour chemistry**. Ed. GOULD, R. F. c American Chemistry Society Publication. p. 164-87. Washington, D. C.

- LEVITT, D. J. 1974. The use of sensory and instrumental assessment of organoleptic characteristics via multivariate statistical methods. **J. Texture St.** 5 : 183-200. c by D. Reidel Publishing Company, Dordrecht-Holland.
- LIEBICH, H. M.; KOENING, W. A.; BAYER, E. 1970. Analysis of the flavor of rum by gas-liquid chromatography and mass spectrometry. **Journal of chromatographic science**, v.8, p 527-533.
- LLISTÓ, A. M. S. M.; SOUZA, L. G. de; MISCHAN, M. M. 1979. Alguns componentes do coeficiente não-álcool das aguardentes de cana: Ésteres. **Bras. Açucareiro**, 5 : 341-6.
- LIMA, U. A. 1964. **Estudo dos principais fatores que afetam os componentes do coeficiente não alcoólico das aguardentes de cana**. Piracicaba, Tese (Cátedra em Tecnologia do Açúcar e do Álcool). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" - Universidade de São Paulo. 141p.
- LIMA, U. A. 1983. Aguardentes. In: **Alimentos e bebidas produzidas por fermentação**. Ed. Edgard Blucher LTDA, São Paulo, p. 79-103. (Série Biotecnologia, v.5).
- MALECK, D. M.; MUNROE, J. H.; SCHMITT, D. J.; KORTH, B. 1986. Statistical evaluation of sensory judges. **American Society of Brewing Chemists Journal**. 44 (1): 23-7. Inc. Mineapolis.
- McDANIEL, M.; HENDERSON, L. A.; WATSON, B. T. Jr.; HEATHERBELL, D. 1987. Sensory panel training and screening for descriptive analysis of the aroma of pinot noir wine fermented by several strains of malolactic bacteria. **J. Sensory St.** 2:149-167. C Food & Nutrition Press, Inc., Westport, Connecticut.
- McEWAN, J. A., THOMSON, D. H. M. 1989. An investigation of the factors influencing consumer acceptance of chocolate confectionary using the Repertory Grid Method. In: **Food Acceptability**. Ed. Thomson, D. M. H. Elsevier Applied Science. p. 347-361. London.

- MIRANDA, M. P.; DANTAS, V. P.; DEL COBRAL, F. S. DIEZ. 1992. Grau alcoólico e níveis de metanol em aguardentes do comércio (no Estado da Bahia). **Boletim. da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos - SBCTA.**, Campinas, **12** (2): 104-7.
- MORÍM, M. G.; MUXELLA, J. L. A.; MONTALVO, M. DEL C. R. de. 1969. Analisis espectrofotometrico del hierro y el cobre en el ron. **Boletín** 216 p. 5-22. Estacion Experimental Agricola. Puerto Rico.
- MOSKOWITZ, H. R. 1983. **Product testing and sensory evaluation of foods: Marketing and R & D Approaches**. Westport, Food & Nutrition. 605 p.
- NETO, B. L.; BEZERRA, C. W. B.; POLASTRO, L. R.; CAMPOS, P.; NASCIMENTO, R. F.; FURUYA, S. M. B.; FRANCO, D. W. 1994. O cobre em aguardentes brasileiras: sua quantificação e controle. **Rev. Química Nova**, **17** (3) . São Paulo. p. 220-3.
- NOBLE, A. C., SHANNON, A. 1987. Profiling zinfandel wines by sensory and chemical analyses. **Am. J. Enol. Vitic.**, **38** (1):1-5. University of California, Davis.
- NOBREGA, I. C. C. da. 1994. **Características de qualidade de aguardentes de cana comerciais e comparação entre dois processos de fermentação**. Tese (Mestrado). Universidade Federa de Viçosa, Minas Gerais. 67p.
- NOVAIS, F. V.; STUPIELLO, J. P.; OLIVEIRA, A. J. de; DELGADO, A. A.; OLIVEIRA, E. R. de; CESAR, M. A. A.; VALSECCHI, O. 1971. **Tecnologia das aguardentes**. Piracicaba. 138p (Apostila).
- NOVAIS, F. V.; STUPIELLO, J. P.; OLIVEIRA, A. J. de; DELGADO, A. A.; OLIVEIRA, E. R. de; CESAR, M. A. A.; VALSECCHI, O. 1974. **I Curso de extensão em tecnologia de aguardente de cana**. Piracicaba: USP/E.S.A."Luiz de Queiroz"/Dept<sup>o</sup> de Tecnologia Rural. 104p. (Apontamento).
- OUGH, C. S. & ALMY, J. 1986. Some volatile trace nitrogen components in California brandy. **Am. J. Enol. Vitic.**, **37** (2) : 137-39. University of California, Davis.

- PACKOWSKI, G. W. 1974. Distilled beverage spirits. In: **Encyclopedia of Food Technology and Food Science series**. Avi Publishing Company, Inc. Westport, Connecticut. C v.2, p. 315-336
- PATERSON, A., PIGGOTT, J. R. 1989. The contributions of the process to flavour in scotch malt whisky. In: **Distilled beverage flavour**. Ed. Ellis Horwood, Cambridge, cap. 13, p. 151-168.
- PIGGOTT, J. R. 1991. Selection of terms for descriptive analysis. In: **Sensory science theory and applications in foods**. Ed. Marcel Dekker, Inc. New York. p 339 - 51.
- PIGGOTT, J. R. 1993. Heterocyclic nitrogen compounds in whisky. In: **Food flavors, ingredients and composition**. Proceedings of the 7th International Flavor Conference. CHARALAMBOUS, George (Ed.). Amsterdam: Elsevier, p. 521 - 32.
- PINGA. 1988. **Alimentos & Tecnologia**, 3 (20): 42-45.
- PINTO, L. G. 1988. Fabricação de aguardente. **A Lavoura**, 89: 24 - 29, abril/maio.
- POWERS, J. J.; CENCIARELLI, S.; SHINHOLSER, K. 1984. El uso de programas estadísticos generales en la evaluación de los resultados sensoriales. **Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment.** 24 (4): 469-484.
- REAZIN, G. H. 1981. Chemical mechanisms of whiskey maturation. **Am. J. Enol. Vitic.**, 32 (4):283-9. Louisville, kentucky.
- ROWE, C. J. 1973. **Food analysis by atomic absorption spectroscopy**. Springvale, Varian Techtron, Pty. Ltd. C 44p.
- SOUSA, L. de G.; LIMA, L. de A.; MISCHAN, M. M. 1977. Ocorrência de cobre nas aguardentes. **Brasil Açucareiro**, 89 (1): 17 - 20.
- STONE, H. & SIDEL, J. L. 1985. **Sensory Evaluation Practices**. Academic Press, Inc. London. 311 p.

- SZCZESNIAK, A. S. 1979. Classification of mouthfeel characteristics of beverages. In: **Food Texture and Rheology**. Ed. Sherman, P. Academic Press. Inc. London. p. 1-20.
- TAMAKI, T.; TAKAMIYA, Y.; TAKAESU, C. and NISHIYA, T. 1986. Changes in sulfur compounds of Awamori during aging. **J. Ferment. Technol.**, **64** (2): 129-136
- TEIXEIRA, C. G. 1956. Instruções para a fabricação de aguardente. **Rev. Tecnologia das bebidas**, **8** (10): 12 - 19. São Paulo.
- VALSECCHI, O. 1960. **Aguardente de cana de açúcar**. Piracicaba. ESALQ. 117p.
- YOSHIKAWA, S.; NISHIMARU, S.; TASHIRO, T.; YOSHIDA, M. 1970a. Collection and classification of words for description of food texture. I. Collection of words. **J. Texture St.** 1:437-442.
- YONG, A. 1987. **Making sense of wine tasting**. Lennard publishing. Hertz. 133p.