

ESTUDO DO EFEITO DA IRRADIAÇÃO GAMMA (^{60}CO) NA QUALIDADE DA CACHAÇA E NO TONEL DE ENVELHECIMENTO¹

Mariana Branco de MIRANDA², Jorge HORII², André Ricardo ALCARDE^{2,*}

RESUMO

O processo de envelhecimento ou maturação das bebidas proporciona uma melhora nas características sensoriais da cachaça, tornando-a de qualidade superior e de maior valor econômico. O método tradicional de maturação de bebidas é sua interação com madeiras, sendo que a irradiação pode acelerar este processo de envelhecimento. A cachaça e os tonéis de carvalho de 20 L de capacidade foram submetidos à irradiação gama (150 Gy). Análises físico-químicas e cromatográficas foram realizadas periodicamente ao longo de 390 dias do período de envelhecimento da bebida. A irradiação da cachaça e do tonel não alterou a maioria dos componentes voláteis do coeficiente de congêneres como acidez volátil, ésteres, álcoois superiores e furfural durante os 390 dias. Há evidências, entretanto, de que os parâmetros de alguns componentes como aldeídos, taninos, cor e teor de cobre são de alguma forma influenciados, resultando em aceleração parcial do processo de maturação ou envelhecimento. Ao final do período de envelhecimento, foi feita uma análise sensorial com 30 provadores não treinados. A aceleração do processo de envelhecimento foi confirmada pela avaliação sensorial, e a cachaça e/ou tonel irradiados receberam maior indicação de aprovação em todos os parâmetros analisados (aroma, sabor e aparência).

Palavras-chave: cachaça, qualidade, irradiação, maturação.

SUMMARY

STUDY OF THE EFFECT OF GAMMA IRRADIATION (^{60}CO) ON THE QUALITY OF SUGAR CANE SPIRIT AND ON THE CASK OF MATURATION. The ageing or maturing process of drink improves the sensorial characteristics of the product making it a qualified drink with higher economical value. The traditional maturing method of drinks involves their interaction with wood and irradiation can accelerate this ageing process. Sugar cane spirit and oak barrels with a 20 L capacity were treated using gamma irradiation (150 Gy). Physical-chemical and chromatographic analyses were constantly performed for 390 days during the drink ageing period. The sugar cane spirit and barrel irradiation did not change most volatile components of the same type coefficient such as volatile acidity, esters, superior alcohols and furfural throughout the 390 days. There is evidence, however, that some component parameters like aldehydes, tannin, color and copper concentration are in some way influenced resulting in partial acceleration of the ageing or maturing process. At the end of the ageing period, a sensorial analysis was made using 30 non-trained people who tasted the drink. The ageing process acceleration was confirmed by the sensorial evaluation, where the irradiated sugar cane spirit and/or barrel had higher approval regarding all parameters analyzed (scent, flavor and appearance).

Keywords: sugar cane spirit, quality, irradiation, maturation.

1 - INTRODUÇÃO

A cachaça, bebida genuinamente nacional produzida praticamente em todo o País, segundo *Drinks International* [12] era a bebida destilada mais consumida no mundo. Entretanto, ela passou a ser a terceira bebida destilada mais consumida no mundo e a primeira no Brasil, segundo Associação Brasileira de Bebidas (ABRABE) [1]. A aguardente de cana possui uma graduação alcoólica de 38 a 54% em volume, a 20 °C, obtida de destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.) ou pela destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar, podendo ser adicionada de açúcares até 6 g/L. A aguardente de cana envelhecida refere-se à bebida que contiver, no mínimo, 50% de aguardente de cana envelhecida em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 L,

por um período não inferior a um ano [6]. Aguardente de cana premium refere-se à bebida que contiver 100% de aguardente de cana envelhecida em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 L, por um período não inferior a um ano. Aguardente de cana extra premium refere-se à bebida que contiver 100% de aguardente de cana envelhecida em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 L, por um período não inferior a três anos [9].

Cachaça é a denominação típica e exclusiva da cachaça de cana produzida no Brasil [7], com graduação alcoólica de 38 a 48% em volume, a 20 °C e com características sensoriais peculiares, podendo ser adicionada de açúcares até 6 g/L [8]. Cachaça envelhecida, cachaça premium e cachaça extra premium seguem as mesmas definições descritas para aguardentes dos mesmos tipos. Cachaça de cana e cachaça envelhecida, cachaça de cana e cachaça premium e cachaça de cana e cachaça extra premium podem ser adicionadas de caramelo para correção de cor [9].

O envelhecimento em tonéis de madeira é uma das etapas mais importantes do processo de obtenção de cachaça dos tipos envelhecida, premium e extra premium. A madeira tradicionalmente utilizada na manufatura dos tonéis para o envelhecimento de bebidas destiladas é o carvalho. As

¹Recebido para publicação em 2/8/2005. Aceito para publicação em 20/10/2006 (001585)

²Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, (ESALQ) Universidade de São Paulo, (USP)

Av. Pádua Dias, 11, C. P. 9, CEP 13418-900, Piracicaba (SP), Brasil
E-mails: jhorii@esalq.usp.br, aralcard@esalq.usp.br

* A quem a correspondência deve ser enviada

reações que ocorrem durante o envelhecimento favorecem a formação de compostos que influenciam na cor, odor e sabor da bebida.

As bebidas alcoólicas apresentam uma ampla variação de "flavor", sendo que os compostos responsáveis pelo odor e sabor dessas bebidas são álcoois, aldeídos, ácidos orgânicos e ésteres [23], compostos denominados congêneres [6].

Freqüentemente, um destilado com teor elevado de acidez volátil é reflexo de um processo fermentativo mal conduzido, em que matéria-prima e fermento não se encontraram em condições favoráveis de processamento. Também a condução da destilação pode acarretar cachaça com acidez elevada e o reflexo natural é de um produto final de pouca qualidade. Desse modo, uma cachaça de baixa acidez inicial pode revelar seu grau de maturação pelo aumento da acidez volátil que, todavia, não desqualifica o produto no aspecto sensorial pelo conjunto agradável que forma com outros componentes.

Os ésteres são produzidos durante a fermentação pelas leveduras e também pela esterificação de ácidos graxos com etanol, sendo o acetato de etila o componente majoritário deste grupo [14] e responsável pelo odor agradável das bebidas envelhecidas [18].

No novo Regulamento Técnico para a Fixação de Padrões de Identidade e Qualidade para Cachaça [9], o item furfural foi desdobrado para furfural e hidroximetilfurfural, sendo mantido o teor máximo em 5 mg/100 mL de álcool anidro. Estes compostos são principalmente formados durante a destilação a partir de pentoses, surgindo predominantemente como produto de cauda em alambiques, dependendo do tipo de aquecimento [14].

Os álcoois superiores são produtos metabólicos decorrentes de crescimento de leveduras e aproveitamento de aminoácidos como fonte de nutrientes amoniacais. Dependem grandemente das condições do meio de fermentação, da quantidade e viabilidade do inóculo, da temperatura, do teor alcoólico final do vinho, entre outros fatores. Dependendo do equipamento e do processo de destilação, o teor no produto final pode variar bastante, tendendo a acumular até oito vezes o teor no vinho [17].

A qualidade de uma bebida envelhecida é julgada pelo consumidor pela cor, odor e sabor, ou seja, pelas suas propriedades sensoriais. O envelhecimento da cachaça em tonéis de madeira promove diminuição significativa do sabor alcoólico e da agressividade da bebida, com simultâneo aumento da doçura e do sabor de madeira, proporcionando uma efetiva melhora sensorial do produto [10].

A mudança do aroma e do sabor da bebida maturada deve-se a alterações na composição e na concentração dos seus compostos, as quais são causadas por extração dos compostos da madeira; quebra de suas macromoléculas e extração dos seus produtos; reações entre os compostos do destilado e da madeira; reação entre os próprios extrativos da madeira; reação entre os próprios componentes do destilado; e evaporação dos compostos voláteis. Dentre estas, destacam-se em importância as três primeiras [20].

Os principais compostos extraídos da madeira do tonel pelos destilados são: óleos voláteis, substâncias tânicas, açúcares, glicerol, ácidos orgânicos não voláteis, esteróides, os quais modificam o aroma, o sabor e a coloração da bebida [22].

O cerne das madeiras é constituído de compostos da parede celular e compostos extrativos. Os da parede celular são: celulose, hemicelulose e lignina, e os extrativos são compostos fenólicos (taninos), ácidos graxos e constituintes menores [20].

Na maturação, a madeira sofre degradação pela ação do álcool e da água. Ocorre hidrólise da hemicelulose e da lignina, sendo que os produtos dessa hidrólise passam para o destilado [28]. Durante a maturação do destilado, a hemicelulose, que é constituída de xilose e outros açúcares, é ligeiramente degradada em pentoses e hexoses, resultando no aumento da concentração de açúcares na bebida envelhecida [24].

A lignina, que é formada por monômeros aromáticos, tem estreita relação com o desenvolvimento de aroma e sabor nos destilados envelhecidos porque libera para a bebida aldeídos aromáticos durante o período de maturação. Porém, apenas pequena fração da lignina é solúvel e, conseqüentemente, extraída durante o período de maturação [30].

Os taninos, um dos constituintes menores da madeira, são responsáveis pelo progressivo escurecimento da cor do destilado com o envelhecimento [30]. A concentração de furfural, composto oriundo das pentoses da madeira, tende a aumentar com a maturação do destilado [13].

A oxidação do etanol e dos aldeídos durante a maturação dos destilados produz, respectivamente, aldeídos (acetaldéido) e ácidos (ácido acético). A esterificação dos álcoois e ácidos produz ésteres (acetato de etila), responsáveis pelo odor agradável das bebidas envelhecidas [18]. Por isso, as bebidas maturadas tendem a apresentar maiores concentrações de ésteres e aldeídos.

Quanto maior o grau alcoólico do destilado a ser envelhecido, mais lenta é a extração de taninos, de ácidos voláteis e de açúcares, pois a degradação hidrolítica da madeira requer água [26].

No Brasil, são comuns perdas de álcool em torno de 3 a 4% ao ano, seja pela qualidade dos tonéis utilizados, seja pela idade das madeiras em uso. Embora baixa umidade relativa possa favorecer perda de água enquanto alta umidade favoreça perda de álcool dos tonéis [21], as perdas ao longo do ano e das variações climáticas parecem não ser exatamente proporcionais a esses fatores, mas dependem de vários outros como dilatação e contração da cachaça dentro do tonel, vazamentos e expulsão de cachaça por frestas e conseqüente aspiração de ar por contração no resfriamento em ocorrências sucessivas, devido à inadequação de instalações e de ambientes, além do modo de armazenamento.

O processo de envelhecimento de bebidas destiladas, geralmente realizadas em tonéis de madeira, é etapa obrigatória nos Estados Unidos e Inglaterra [4]. No Brasil, para a cachaça, esta etapa é ainda optativa, não sendo realizada sistematicamente devido ao tempo requerido pelo processo

e aos custos introduzidos pelo armazenamento da bebida em grandes tonéis por alguns anos. Este procedimento melhora a qualidade sensorial da bebida, tornando-a mais suave, com sabor e aroma mais agradável e com coloração amarelada mais atraente.

O carvalho é a principal madeira utilizada para o envelhecimento de bebidas finas no mundo. O carvalho branco americano (*Quercus alba*) e o carvalho europeu (*Quercus robur* e *Quercus petraea*) são tradicionalmente usados na manufatura de barris para envelhecimento de bebidas devido às suas propriedades de dureza, flexibilidade e impermeabilidade à água, bem como pela liberação de extrativos necessários para a maturação de bebidas alcoólicas, conferindo cor e aroma suave à bebida.

Devido ao alto custo e às inúmeras reutilizações dos tonéis de carvalho antes de serem utilizados na maturação de cachaça, um estudo sobre o efeito de diferentes tipos de madeiras brasileiras (amburama, bálsamo, jequitibá, ipê e jatobá) na composição química dessa bebida mostrou que a amburama foi a que mais se aproximou dos valores obtidos com tonéis de carvalho [11].

MOSEDALE & PUECH [20] citam que o uso das radiações ionizantes pode ser uma nova técnica para o tratamento dos tonéis e das madeiras para maturação de bebidas, visando aumentar a taxa de extração e de reações entre os compostos. A irradiação da madeira parece permitir uma extração mais rápida dos seus compostos [31]. Segundo URBAIN [32], doses entre 100 e 150 Gy produziram conhaques com sabor e aroma equivalentes aos obtidos com três anos de envelhecimento natural. Estudos realizados no CENA/USP, com irradiação de cachaça com doses de 50, 100, 150, 200, 250 e 300 Gy, mostraram que as cachaças irradiadas com as doses de 150 e 200 Gy obtiveram maior aceitação sensorial pelos provadores [34].

2 - MATERIAL E MÉTODOS

2.1 - Material

Amostras de cachaça com aproximadamente 43 °GL foram submetidas a dois tratamentos: com e sem irradiação. Esses tratamentos foram divididos em dois subtratamentos: com e sem contato com a madeira. O tratamento com irradiação foi ainda subdividido em: irradiação da cachaça e posterior introdução no tonel; irradiação do tonel e posterior introdução da cachaça; e introdução da cachaça no tonel e irradiação do conjunto (tonel e cachaça).

Foram realizadas análises físico-químicas e cromatográficas no início e aos 76, 147, 228, 314, 390 dias de armazenamento.

2.2 - Métodos

2.2.1 - Irradiação

A irradiação das amostras e dos tonéis foi realizada no Laboratório de Irradiação de Alimentos e Radioentomologia,

do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, da Universidade de São Paulo, em Piracicaba-SP. Foi utilizada dose de 150 Gy, em irradiador panorâmico Gammabeam 650 (MDS Nordion, Ottawa, Canadá), emissor de raios gama provenientes do Cobalto-60, com atividade atual de 50 Gy/min.

2.2.2 - Análises físico-químicas

As análises de grau alcoólico, acidez volátil, furfural e extrato seco seguiram as metodologias oficiais descritas em BRASIL [5]. A acidez fixa é obtida pela diferença entre a acidez total e a volátil. A determinação de cobre seguiu a metodologia do INSTITUTO ADOLFO LUTZ [16]. A análise de tanino seguiu o método da AOAC [2], e a cor foi analisada por espectrofotômetro modelo Coleman Jr. III [29].

2.2.3 - Análises cromatográficas

As análises cromatográficas foram: aldeídos, ésteres, álcoois superiores: (n-propílico, álcool isobutílico e álcoois isoamílicos) e metanol. Segundo BOZA [3], essas análises foram efetuadas utilizando um cromatógrafo CG-037, com detector de ionização de chama e coluna empacotada PAAC 3334-CG.

Os álcoois superiores foram analisados separadamente como propanol, i-butanol e i-amílico por análise cromatográfica já dentro da metodologia exigida pela Instrução Normativa nº13 de 2005 [9].

2.2.4 - Análise de aceitação

Ao final do período de envelhecimento, as amostras de cachaça foram analisadas sensorialmente. As amostras de cachaça foram submetidas à análise de aceitação, em relação ao aroma, sabor e aparência, por uma equipe de 30 provadores não treinados, sendo utilizadas escalas hedônicas de 9 pontos. Os testes foram realizados em cabines individuais do Laboratório de Análise Sensorial do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da ESALQ-USP.

As amostras foram apresentadas em temperatura ambiente, de forma monádica em cálices transparentes, codificados com algarismos de três dígitos e cobertos com vidro de relógio, que eram retirados no momento do teste. Nos testes de aceitação em relação ao aroma e sabor, foi utilizada luz vermelha nas cabines para evitar a influência da cor das amostras no julgamento desses atributos. Já no teste em relação à aceitação, foi utilizada luz branca.

2.2.5 - Análise estatística dos resultados

Nas análises físico-químicas e cromatográficas, o delineamento estatístico utilizado foi em blocos casualizados. Foram calculadas as médias do período total de envelhecimento de cada um dos tratamentos. Os resultados destas análises foram avaliados por análise de variância (ANOVA) e Testes de médias de Tukey ($p \geq 0,05$).

Os resultados obtidos na análise sensorial pelos testes de aceitação também foram submetidos à análise de vari-

ância (ANOVA), com teste F. O teste de Tukey foi realizado para as amostras que obtiveram significância no teste F no nível de 5% [19].

Todas as análises foram elaboradas utilizando o programa estatístico SAS (*Statistical Analysis System*) [27].

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Análises físico-químicas e cromatográficas

Os resultados das análises físico-químicas e cromatográficas das cachaças estão apresentados na *Tabela 1*.

Os resultados obtidos ao longo de cinco amostragens em período de 390 dias de envelhecimento e submetidos à análise estatística pelo teste de Tukey ao nível de 5% mostraram que não foram estatisticamente significativas as variações de grau alcoólico, acidez volátil, ésteres, furfural, álcoois superiores, congêneres, extrato seco e metanol encontradas no período. Ou seja, nem os tratamentos nas cachaças (irradiada e não irradiada) e nem estes mesmos tratamentos nos tonéis produziram efeitos diretos sobre esses componentes.

O componente furfural comportou-se como produto da destilação não sofrendo reações com o tempo, ao contrário do observado por EGOROV & RODOPULO [13] que considerou oriundo das pentoses da madeira do tonel.

Durante um envelhecimento, o aumento de extrato fenólico ocorre devido à degradação da lignina em compostos aromáticos como a vanilina, siringaldeído, coniferaldeído e sinapaldeído [25]. Além da extração destes compostos pelo etanol, ocorrem ainda alterações na lignina em decorrência de oxidações e hidrólise ou etanolise, e essas características determinam denominações como “vanila”, “adocicado”, “amadeirado”, segundo PIGGOTT & CONNER [25]. Analisando-se individualmente o item extrato seco, a expectativa é que ele seja proporcional à extração de compostos fenólicos e de cor. Entretanto, tratando-se de massa extraída e cor, é bem possível que os resultados obtidos não apresentem significância, como realmente ocorreu.

O coeficiente de congêneres é a soma de acidez volátil (expressa em ácido acético), aldeídos (expressos em acetaldeído), ésteres totais (expressos em acetato de etila), álcoois superiores (expressos pela soma do álcool n-propílico, álcool isobutílico e álcoois isoamílicos), furfural e hidroximetilfurfural. O coeficiente de congêneres não poderá ser superior a 650 mg por 100 mL de álcool anidro, segundo Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005. Como todos os componentes dos congêneres individualmente não mostraram diferenças significativas pelo teste de Tukey, a somatória de todos os congêneres, por óbvio, não apresenta diferença significativa entre os tratamentos dentro dos tempos estudados (ver *Tabela 1*).

Metanol em vinho e, por consequência, em destilados tem origem na hidrólise de matérias pécicas. Como o teor de

matérias pécicas em cana-de-açúcar é muito baixo, um dos menores componentes orgânicos dos não açúcares segundo HORII [15], por conseguinte, o teor de metanol é também sempre muito baixo, não se comparando aos destilados de frutas, geralmente com altos teores de pectina.

O teor de cobre na cachaça ensaiada também foi submetido ao teste de Tukey e foi observado que a cachaça não irradiada diferiu da cachaça irradiada, independente de ter sido o tonel irradiado ou não. Novamente, no presente caso, fica aberto à polêmica se, independentemente dos tratamentos, os tonéis absorveram ou adsorveram mais cobre ou compostos fenólicos como taninos reagiram produzindo mais cor, pois, para a cor, os tratamentos que apresentaram menor transmitância, portanto maior intensidade de cor, também apresentaram menores teores médios de cobre e maiores teores médios de tanino. Estes resultados são merecedores de estudos mais intensivos.

As reações químicas mais importantes durante a maturação que altera os componentes do destilado são a oxidação e a formação de acetal. Exemplos de oxidação são: a formação de acetaldeído e ácido acético a partir do etanol [26] e a formação de dimetilsulfóxido a partir de dimetilsulfeto [25].

Os equilíbrios entre acetal e acetaldeído são estabelecidos também para muitos aldeídos e são particularmente importantes para um aroma específico, pois aldeídos, frequentemente, têm odor desagradável e penetrante, enquanto os acetais são agradáveis e frutados [25]. O equilíbrio entre aldeídos livres, hemi-acetal e acetal é influenciado pelo pH e a concentração de etanol, segundo PIGGOTT & CONNER [25], e também é parcialmente influenciado pelo tipo de madeira do tonel.

A *Tabela 1* mostra que houve diferença estatística entre os tratamentos, havendo maior teor de aldeídos nos tonéis que foram irradiados, possivelmente pela aceleração e exposição de maior superfície de contato nestes tonéis do que nas cachaças irradiadas ou não irradiadas em tonéis não irradiados.

Deve-se considerar no envelhecimento, a razão superfície/volume. Menores tonéis têm maiores relações superfície para volume e, conseqüentemente, resultam em maior rapidez de extração de componentes, mas também maiores taxas de evaporação de etanol e de água. Para uma mesma madeira e um mesmo histórico, em tonéis menores são esperadas produções maiores de extratos e envelhecem *whiskies* em menos tempo, segundo PIGGOTT & CONNER [25].

As cachaças irradiadas apresentaram maiores teores de taninos, diferindo estatisticamente das não irradiadas, o que poderia levar à interpretação de que a irradiação teria, de alguma forma, influenciado a extração de compostos fenólicos ou degradado maior quantidade de lignina, por exemplo. Por outro lado, como o pareamento dos tonéis se deu entre um irradiado e outro não irradiado, nos dois grupos, pode-se admitir que a falta de histórico das madeiras dos tonéis possa provocar tal situação e que somente um elevado número de repetições poderia diminuir tais dúvidas, já que

TABELA 1 – Média, desvio-padrão e variação ao longo do período de envelhecimento dos componentes da cachaça nos tratamentos estudados.

Tratamentos	Início	76 dias	147 dias	228 dias	314 dias	390 dias	Média	Desvio padrão
Grau alcoólico (% v/v 20 °C)								
T1	41,83	41,92	42,28	42,75	43,45	43,24	42,73 a	0,64
T2	41,83	41,83	42,16	42,93	43,28	43,79	42,80 a	0,80
T3	42,24	41,92	42,28	42,93	43,28	43,79	42,84 a	0,75
T4	42,24	41,74	42,22	42,75	43,22	43,73	42,73 a	0,79
Acidez volátil (mg ácido acético/100 mL etanol 100%)								
T1	8,17	30,86	38,94	57,77	64,96	83,14	55,13 a	20,85
T2	8,17	28,11	36,82	52,05	73,36	93,99	56,87 a	26,94
T3	8,57	30,86	39,50	57,53	84,23	91,31	60,69 a	26,65
T4	8,57	27,85	36,63	53,12	97,14	101,65	63,28 a	34,23
Ésteres (mg acetato de etila/100 mL etanol 100%)								
T1	7,50	13,07	12,90	13,88	20,04	19,02	15,78 a	3,46
T2	7,50	11,88	10,46	12,61	17,36	15,45	13,55 a	2,80
T3	7,84	14,08	13,25	15,08	26,37	15,76	16,91 a	5,38
T4	7,84	12,83	11,03	14,22	23,56	11,61	14,65 a	5,13
Aldeídos (mg aldeído acético/100 mL etanol 100%)								
T1	12,63	20,80	22,86	22,24	28,41	25,78	24,02 b	3,05
T2	12,63	25,55	28,90	33,39	43,43	25,31	31,32 a	7,52
T3	14,87	21,57	22,64	24,61	33,58	41,35	28,75 a	8,49
T4	14,87	26,45	29,14	35,68	47,18	42,07	36,10 a	8,66
Furfural (mg/100 mL etanol 100%)								
T1	0,02	0,71	0,66	0,94	0,96	1,14	0,88 a	0,20
T2	0,02	0,71	0,80	0,90	0,90	1,15	0,89 a	0,16
T3	0,02	0,83	0,85	0,90	1,01	1,09	0,94 a	0,11
T4	0,02	0,83	1,04	0,83	0,95	1,11	0,95 a	0,12
Alcoois superiores (mg/100 mL etanol 100%)								
T1	390,37	417,25	381,23	386,61	402,20	442,86	406,03 a	24,95
T2	390,37	405,21	388,54	387,17	403,82	435,69	404,09 a	19,54
T3	407,07	398,36	390,76	384,91	397,51	433,22	400,95 a	18,85
T4	407,07	381,84	401,41	385,13	398,93	426,58	398,78 a	17,70
Metanol (mg/100 mL etanol 100%)								
T1	6,48	9,95	6,22	7,93	5,93	8,83	7,77 a	1,71
T2	6,48	12,74	7,76	7,94	5,25	8,25	8,39 a	2,71
T3	7,40	9,16	7,48	7,81	9,35	7,21	8,20 a	0,99
T4	7,40	10,41	8,81	7,84	9,07	6,84	8,59 a	1,34
Congêneres (mg/100 mL etanol 100%)								
T1	418,69	482,69	456,59	481,44	516,57	571,94	501,85 a	44,61
T2	418,69	471,46	465,52	486,12	538,87	571,59	506,71 a	46,39
T3	438,37	465,70	467,00	483,03	542,70	582,73	508,23 a	52,16
T4	438,37	449,80	479,25	488,98	567,76	583,02	513,76 a	58,33
Extrato seco (g/L)								
T1	0,10	0,90	1,25	1,52	1,64	1,76	1,41 a	0,34
T2	0,10	1,05	1,28	1,54	1,66	1,80	1,47 a	0,30
T3	0,13	1,00	1,30	1,57	1,68	1,72	1,45 a	0,30
T4	0,13	1,00	1,32	1,59	1,71	1,77	1,48 a	0,32
Cobre (mg/L)								
T1	2,44	1,58	1,86	1,86	1,86	1,86	1,80 a	0,13
T2	2,44	1,58	1,86	1,86	1,86	1,86	1,80 a	0,13
T3	2,44	1,58	1,29	1,29	1,29	1,29	1,35 a	0,13
T4	2,44	1,58	1,31	1,29	1,31	1,31	1,36 a	0,12
Taninos (mg/100 mL)								
T1	0,65	44,74	59,95	65,15	71,14	80,91	64,38 b	13,46
T2	0,65	45,26	60,51	66,34	72,33	80,61	65,01 b	13,31
T3	0,65	45,01	60,79	66,06	72,04	80,91	64,96 a	13,43
T4	0,65	47,55	63,55	69,17	77,91	87,04	69,04 a	14,96
Cor (% Transmitância a 420 nm)								
T1	97,00	26,00	15,00	11,00	9,00	8,00	13,80 a	7,33
T2	97,00	24,00	13,00	9,00	8,00	6,00	12,00 b	7,18
T3	97,00	23,00	13,00	9,00	8,00	6,00	11,80 b	6,76
T4	97,00	22,00	12,00	7,00	7,00	5,00	10,60 c	6,88

Letras diferentes na vertical indicam diferença estatística entre os tratamentos pelo teste de Tukey, ao nível de 5%. T1 = Cachaça não irradiada e tonel não irradiado; T2 = Cachaça não irradiada e tonel irradiado; T3 = Cachaça irradiada e tonel não irradiado; e T4 = Cachaça irradiada e tonel irradiado.

para outros componentes não ocorreu essa diferenciação. Salvo para a cor esses tratamentos coincidem.

A coloração adquirida pela cachaça em envelhecimento em madeira carvalho é função, entre outros fatores, da classificação botânica e origem do carvalho que compõe o tonel, dos tratamentos sofridos antes do primeiro uso, do tamanho ou volume do tonel, que interfere diretamente no tempo de

envelhecimento, da existência de defeitos na madeira, da absorção de componentes adversos à qualidade sensorial desejada ou mesmo da presença de contaminantes de usos anteriores. Neste estudo, os tonéis foram fabricados com madeira de origem desconhecida, com 20 L de capacidade cada, sem tratamento prévio, como queima, e apenas testes com água para vedação da madeira.

Como em qualquer teste de envelhecimento em madeira, a coloração da cachaça ao longo do tempo tornou-se amarelada pela extração de compostos principalmente taninos e suas reações de oxidação, segundo SINGLETON [30], maior responsável pelo progressivo escurecimento ou intensificação da cor amarelo-alaranjado.

O aumento progressivo da coloração, medida pela redução da transmitância ao longo do envelhecimento (390 dias), revelou que cachaça irradiada em tonel irradiado apresentou a menor transmitância ou maior intensidade de cor, devido à maior extração de componentes, seja pela ação da irradiação sobre a madeira, aumentando sua porosidade, portanto, superfície de contato [33], seja pela ação de irradiação sobre os extratos do carvalho. Nesse aspecto, existe a particular vantagem da redução no tempo de envelhecimento pela maior superfície de contato e pela maior extração, mas também a desvantagem da perda de características da madeira ou redução da vida útil do tonel, encarecendo o produto final.

Portanto, quanto maior a concentração de aldeídos e taninos na cachaça, maior a intensidade de cor observada (menor transmitância). As maiores quantidades de taninos e de aldeídos foram detectadas no tratamento com irradiação do tonel e da cachaça, e foi neste tratamento que se verificou a maior intensidade de cor, sugerindo que a irradiação da madeira favorece a reação de oxidação de etanol na formação de acetaldeído e a extração de taninos. A cor menos intensa foi observada no tratamento sem irradiação tanto da madeira quanto da bebida, e neste tratamento foram obtidas as menores médias de aldeídos e taninos. Desta maneira, observa-se que a medida da intensidade de cor da cachaça está diretamente relacionada com as quantidades de aldeídos e taninos presentes na bebida.

3.2 - Análise sensorial

Os resultados da análise sensorial das cachaças submetidas aos 6 tratamentos estão apresentados na *Tabela 2*.

TABELA 2 – Média, desvio padrão e significância estatística das notas atribuídas pelos provadores aos parâmetros sensoriais das cachaças.

	Aroma	Sabor	Aparência
Cachaça não irradiada*	5,6 ± 0,3 b	4,9 ± 0,3 b	5,8 ± 0,2 b
Cachaça irradiada*	6,3 ± 0,4 a	5,3 ± 0,4 a	6,1 ± 0,1 a
Cachaça não irradiada e tonel não irradiado	6,1 ± 0,3 a	5,2 ± 0,2 a	6,2 ± 0,4 a
Cachaça não irradiada e tonel irradiado	6,8 ± 0,5 a	5,3 ± 0,5 a	6,7 ± 0,4 a
Cachaça irradiada e tonel não irradiado	6,6 ± 0,5 a	5,3 ± 0,3 a	6,6 ± 0,6 a
Cachaça Irradiada e tonel irradiado	7,0 ± 0,6 a	5,4 ± 0,4 a	6,7 ± 0,5 a

* armazenadas em recipientes de vidro (inertes); e Letras diferentes na vertical indicam diferença estatística entre os tratamentos pelo teste de Tukey, ao nível de 5%.

Em relação à cachaça não irradiada e não envelhecida, as cachaças submetidas aos outros tratamentos apresentaram maior aceitabilidade por parte dos provadores para todos

os parâmetros analisados sensorialmente (aroma, sabor e aparência) (*Tabela 2*).

A cachaça irradiada e as envelhecidas nos tonéis (irradiados ou não) não apresentaram diferença estatística significativa em nenhum dos parâmetros sensoriais analisados. Isso pode ter acontecido devido à heterogeneidade entre os provadores, já que a análise sensorial indicou diferença estatística significativa entre eles ($F_{\text{calc}} > F_{\text{crítico}}$) (*Tabela 3*). Vale lembrar que os provadores não eram treinados.

TABELA 3 – Valores de F da análise de variância (ANOVA) para a variável "provadores".

	F provadores
Aroma	2,622
Sabor	3,719
Aparência	2,561

F crítico = 2,455.

4 - CONCLUSÕES

A irradiação da cachaça e do tonel não alterou a maioria dos componentes voláteis do coeficiente de congêneres como acidez volátil, ésteres, álcoois superiores e furfural durante um período de envelhecimento de 390 dias. Há evidências, entretanto, de que os parâmetros de alguns componentes como aldeídos, taninos, cor e teor de cobre são de alguma forma influenciados, resultando em aceleração do processo de maturação ou envelhecimento.

A aceleração do processo de envelhecimento foi confirmada pela avaliação sensorial, na qual a cachaça e/ou tonel irradiados receberam maior indicação de aprovação.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ABRABE. Disponível em: <<http://www.abrabe.org.br>>. Acesso em 23 jan. 2005.
- [2] ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 16 ed. Washington: AOAC, v. 2, 1995.
- [3] BOZA, Y. E. A. G. **Influência da condução da destilação sobre a composição e a qualidade sensorial da cachaça de cana**. Piracicaba, 1996, 143p. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo (USP).
- [4] BOZA, Y.; OETTERER, M. Envelhecimento de cachaça de cana. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 33, n. 1, p. 8-15, 1999.
- [5] BRASIL. Leis, decretos, etc. Portaria nº 076 de 27 de novembro de 1986. **Diário Oficial da União**. Brasília, 03 de dezembro de 1986.
- [6] BRASIL. Leis, decretos, etc. Decreto nº 2.314 de 04 de setembro de 1997. **Diário Oficial da União**. Brasília, 05 de setembro de 1997.
- [7] BRASIL. Leis, decretos, etc. Decreto nº 4.062 de 21 de dezembro de 2001. **Diário Oficial da União**. Brasília, 21 de dezembro de 2001.

- [8] BRASIL. Leis, decretos, etc. Decreto no 4.072 de 03 de janeiro de 2002. **Diário Oficial da União**. Brasília, 04 de janeiro de 2002.
- [9] BRASIL. Leis, decretos, etc. Instrução Normativa nº 13 de 29 de junho de 2005. **Diário Oficial da União**. Brasília, 30 de junho de 2005.
- [10] CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B. Análise tempointensidade de características sensoriais de cachaça de cana durante o envelhecimento em tonel de carvalho (*Quercus* sp.). **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 33, n. 1, p. 27-34, 1999.
- [11] DIAS, S. M. B. C. **Efeitos de diferentes tipos de madeira sobre a composição química da cachaça de cana envelhecida**. Belo Horizonte, 1997. 109 p. Dissertação (Mestre em Ciência dos Alimentos) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).
- [12] DRINKS INTERNATIONAL. **Major export drive for world's "biggest Brand"**. London: 1994. p. 40.
- [13] EGOROV, I. A.; RODOPULO, A. K. Investigation of aroma-forming substances In: cognac spirits In their aging process. **Applied Biochemistry and Microbiology**, v. 30, n. 4/5, p. 539-542, 1994.
- [14] FARIA, J. B.; LOYOLA, E.; LÓPEZ, M. G.; DUFOUR, J. P. Cachaça, Pisco e Tequila. In: LEA, A. G. H.; PIGGOTT, J. R. (Eds.) **Fermented Beverage Production**. 2 ed. New York: Klumer Academic/Plenum Publishers, 2003. Cap. 15, p. 335-363.
- [15] HORII, J. A cana-de-açúcar como matéria-prima. **Revista Visão Agrícola**, (Esalq.) n. 1, p. 88-93, 2004.
- [16] INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para a análise de alimentos**. v. 1, 3 ed. São Paulo: 1985, 533 p.
- [17] LÉAUTÉ, R. Distillation in alambic. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 41, n. 1, p. 90-103, 1990.
- [18] LITCHEV, V. Influence of oxidation process on the development of the taste and flavor of wine distillates. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 40, n. 1, p. 31-35, 1989.
- [19] MELGAARD, M.; CIVILLE, B.; CARR, T. **Sensory Evaluation Techniques**. 3 ed. New York: CRC Press, 1999. 387p.
- [20] MOSEDALE, J. R.; PUECH, J. L. Wood maturation of distilled beverages. **Trends in Food Science & Technology**, v. 9, n. 3, p. 95-101, 1998.
- [21] NICOL, D. A. Rum. In: LEA, A. G. H.; PIGGOTT, J. R. (Eds.) **Fermented Beverage Production**. 2 ed. New York: Klumer Academic/Plenum Publishers, 2003. Cap.12, p. 263-287.
- [22] NISHIMURA, K., MATSUYAMA, R. Maturation and maturation chemistry. In: PIGGOTT, J. R., SHARP, R., DUNCAN, R. E. B. (Eds.) **The science and technology of whiskies**. New York: Longman Scientific & Technical, 1989. p. 235-63.
- [23] PACKOWSKI, G. W. Beverage spirits, distilled. In: KIR-OTHMER (Ed.) **Encyclopedia of Chemical Technology**, 3 ed. New York: John Wiley & Sons, v. 3, p. 830-863. 1978.
- [24] PUECH, J. L. Phenolic compounds in oak wood extracts used in the aging of brandies. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 42, n. 2, p. 165-172, 1988.
- [25] PIGGOTT, J. R.; CONNER, J. M. Whiskies. In: LEA, A. G. H.; PIGGOTT, J. R. (Eds.) **Fermented Beverage Production**. 2 ed. New York: Klumer Academic/Plenum Publishers, 2003. Cap.11, p. 239-262.
- [26] REAZIN, G. H. Chemical mechanisms In whiskey maturation. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 32, n. 4, p. 283-289, 1981.
- [27] SAS STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM INSTITUTE. **Sas/Qc software**; usage and reference. 2. ed. Cary, 1996. v. 2.
- [28] SHEREV, R. N.; BRINK, J. A. Indústria de fermentação. In: SHEREV, R. N. (Ed.) **Indústrias de Processos Químicos**. 4 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980, Cap. 31, p. 469-495.
- [29] SILVA Jr., L. S. **Avaliação físico-química e sensorial da cachaça durante o envelhecimento em ancorote de carvalho (*Quercus* sp.) irradiado**. Araraquara, 1999, 111p. Dissertação (Mestre em Ciência dos Alimentos), Faculdade de Ciências Farmacêuticas - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP).
- [30] SINGLETON, V. L. Maturation of wines and spirits: comparison, facts and hypotheses. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 46, n. 1, p. 98-115, 1995.
- [31] SOUZA, M. D. C. A.; DEL MASTRO, N. L. Irradiation of cane sugar spirit. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 57, n. 3-6, p. 257-259, 2000.
- [32] URBAIN, W.M. **Food irradiation**. New York: Academic Press, 1986. 351p.
- [33] VITTI, D. M. S. S.; DEL MASTRO, N. L.; KIKUCHI, O. K.; NOGUEIRA, N. L. Irradiação de resíduos fibrosos com feixes de elétrons: efeitos na composição química e digestibilidade. **Scientia Agricola**, v. 55, n. 2, p. 159-171, 1998.
- [34] WALDER, J. M. M.; SPOTO, M. H. F.; NOVAES, F. V.; ALCARDE, A. R. **Aging of sugar cane spirit using gamma radiation**. In: 9th ICEF (International Congress on Engineering and Food). 2004, Montpellier.