

MODIFICAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS E SENSORIAIS DE AGUARDENTE DE CANA DURANTE O ENVELHECIMENTO EM TONEL DE CARVALHO (*Quercus alba* L.)

HELENA MARIA ANDRÉ BOLINI CARDELLO *
JOÃO BOSCO FARIA †

Analisou-se as propriedades físico-químicas e a aceitação sensorial de amostras de aguardente de cana envelhecidas em tonel de carvalho nos tempos 0, 12, 24, 36 e 48 meses e também de duas amostras comerciais, sendo uma envelhecida e outra não. Determinou-se acidez fixa e volátil, pH, graduação alcoólica, teor de cobre e intensidade de cor. Realizou-se também estudo de aceitação das amostras em relação ao aroma, sabor, impressão global e cor. Observou-se aumento significativo nos resultados de acidez total, fixa e volátil, bem como de intensidade da cor, com o decorrer do tempo, além de diminuição considerável nos teores de cobre e na graduação alcoólica. A aceitação aumentou significativamente ($p \leq 0,05$) para todos os atributos avaliados, confirmando que a técnica de envelhecimento de aguardente proporciona a obtenção de produtos com qualidade superior.

1 INTRODUÇÃO

A aguardente de cana ocupa lugar de destaque na indústria de bebidas no Brasil, pela abundância de cana-de-açúcar, matéria-prima para sua fabricação.

Estudos relacionados com a aguardente de cana se fazem urgentes, considerando-se a crescente exigência do mercado externo e a necessidade de se investir na sua qualidade para resgatar a importância desta bebida tipicamente brasileira. É relevante também, a obtenção de informações sobre o efeito do envelhecimento da aguardente de cana nas suas qualidades sensoriais, com vistas a obtenção de produtos com maior qualidade e aceitação.

* Doutora em Tecnologia de Alimentos, Departamento de Alimentos e Nutrição, Universidade Estadual Paulista (UNESP), SP.

† Doutor em Ciência dos Alimentos, UNESP, SP.

LIMA (6) cita que a aguardente no Brasil é destilada e comercializada quase imediatamente, distanciando-se muito dos destilados produzidos e comercializados em outros países, como rum, uísque e conhaque, para os quais o envelhecimento é etapa indispensável em sua produção. No Brasil, LIMA (6) cita ensaios de envelhecimento da aguardente, em grandes volumes, realizados no passado e que apresentaram bons resultados.

O material utilizado mais comumente na construção de tonéis é o carvalho (*Quercus alba* L.), porém LIMA (6) considera a possibilidade de se empregar madeiras de lei nacionais, como forma de criar tipos de bebidas regionais com aroma e sabor característicos e qualidade sensorial superior.

Os testes sensoriais são incluídos como garantia de qualidade na indústria de alimentos e bebidas por representarem medida multidimensional integrada, com importantes vantagens, como: ser capaz de identificar a presença ou ausência de diferenças perceptíveis, definir características sensoriais importantes de um produto de forma rápida, ser capaz de detectar particularidades que não podem ser detectadas por outros procedimentos analíticos e ainda, ser capaz de avaliar a aceitação de produtos (7).

Quando a avaliação sensorial é aplicada, lança-se mão de recurso poderoso para assegurar a integridade da qualidade de um produto no mercado (7).

As análises físico-químicas e sensorial da aguardente de cana, envelhecida em tonéis de carvalho, geram informações importantes para se adequar o tempo e as condições para a obtenção de produto de qualidade.

No Brasil, existem poucos estudos sobre a qualidade de aguardente de cana-de-açúcar, porém devido às exigências do mercado externo, cresce a preocupação com o aspecto da qualidade do produto.

A aguardente é muito apreciada por apresentar aroma e sabor característicos, os quais podem ser modificados pela sua estocagem em recipientes de madeira, que além de favorecerem as reações de oxidação ainda transferem compostos existentes em sua estrutura, contribuindo assim para melhorar a qualidade sensorial do produto. Tais modificações dependem principalmente do tempo de armazenamento, comumente denominado envelhecimento e do tipo de madeira empregada na fabricação dos tonéis utilizados.

Bebidas recém-destiladas geralmente apresentam características sensoriais indesejáveis, as quais são modificadas durante o envelhecimento, tornando o produto mais aceitável (2). O processo de

envelhecimento do destilado envolve uma série complexa de reações, incluindo além daquelas que ocorreriam naturalmente no produto, também as que são influenciadas pelo material do tonel.

As características sensoriais iniciais do destilado, e o tipo do tonel utilizado para o envelhecimento, podem variar muito e afetar diferentemente as características sensoriais da bebida resultante.

A obtenção de informações sobre o efeito do envelhecimento de aguardente de cana nas suas qualidades sensoriais são fundamentais para a obtenção de produtos com maior qualidade e aceitação.

O objetivo do presente estudo foi acompanhar as mudanças físico-químicas e avaliar a aceitação de aguardentes de cana envelhecidas em tonéis de carvalho, com relação ao aroma, sabor, impressão global e cor.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

O material utilizado foi obtido a partir de aguardente de cana (*Saccharum spp*) produzida industrialmente com supervisão e posta para envelhecer em tonel de carvalho (*Quercus alba* L.) tipo americano, com capacidade de 200 litros. O envelhecimento foi iniciado em novembro de 1992, retirando-se amostras nos tempos 0, 12, 24, 36 e 48 meses. Estas foram colocadas em frascos hermeticamente fechados, e assim mantidos, até o momento das análises.

Foram analisadas também duas aguardentes comerciais, uma sem envelhecer denominada amostra A e outra envelhecida, denominada amostra B.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Determinações físico-químicas

2.2.1.1 Acidez Fixa, acidez volátil, pH, cor e teor alcoólico

A acidez fixa e volátil, o pH e o teor alcoólico foram determinados de acordo com as normas do Instituto Adolfo Lutz (5).

2.2.1.2 Determinação do teor de cobre

O teor de cobre das amostras de aguardentes foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando-se adição de padrão

externo (11) e espectrofotômetro de absorção atômica HITACHI, modelo Z-8100. As medidas foram feitas a 324,8 nm, com abertura de fenda de 1,3 nm e corrente da lâmpada de cátodo oco de 7,5 mA. Utilizou-se atomizador de queima padrão, com chama constituída de gás acetileno e fluxo de combustível de 2,2 L/min. A pressão oxidante foi de 160 kPa com fluxo de 15,0 L/min e altura da chama de 7,5 mm. Todas as determinações foram feitas em triplicata.

2.2.1.3 Determinação de cor

Determinou-se a intensidade da cor das amostras espectrofotometricamente a 430 nm (10), com cubetas de quartzo com 10 mm de percurso óptico.

2.2.2 Análise sensorial

Realizou-se estudos de aceitação das amostras de aguardentes em relação ao aroma, sabor, impressão global e cor.

As amostras foram servidas aos provadores em cabines individuais através de apresentação monádica em cálices opacos, coloridos e codificados com algarismos de três dígitos. Os cálices foram cobertos com vidros de relógio, que eram retirados no momento do teste, para análise de aroma, sabor e impressão global. Para a análise sensorial de cor, as amostras foram apresentadas através do delineamento de blocos completos casualizados, em cálices de vidro transparente incolor, também codificados, sobre superfície branca.

As análises foram realizadas por 40 provadores, utilizando-se escala hedônica de nove pontos (13). Professores, estudantes e funcionários da Faculdade de Ciências Farmacêuticas, com idade compreendida entre 20 e 45 anos formaram a equipe de provadores. Foram selecionados por apreciarem o produto, representando assim o mercado alvo, ou seja, consumidores ou consumidores potenciais do produto testado.

2.2.3 Análise estatística dos resultados

Submeteu-se os resultados da avaliação sensorial à análise de variância (ANOVA) e testes de médias de Tukey. Realizou-se também análises de correlações entre o tempo de envelhecimento e a aceitação das amostras envelhecidas, em relação ao aroma, sabor, impressão global e cor.

Utilizou-se o pacote estatístico SAS (12) para a realização das análises.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 DETERMINAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

As amostras apresentaram ao longo do envelhecimento aumento na acidez e na intensidade da cor, conforme representado nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

Resultados semelhantes também foram encontrados por REAZIN (10) em seus estudos com envelhecimento de uísque Bourbon, que observou aumento de intensidade da cor, mais rápido no primeiro ano de maturação e aumento na acidez total.

O detalhe inserido na Figura 1 mostra os resultados obtidos para as amostras comerciais, sem envelhecimento (A) e envelhecida (B), que apresentaram valores de acidez total, acidez fixa e volátil muito próximos entre si e superiores aos encontrados para a amostra envelhecida por 48 meses, que apresentou os valores mais altos das amostras envelhecidas.

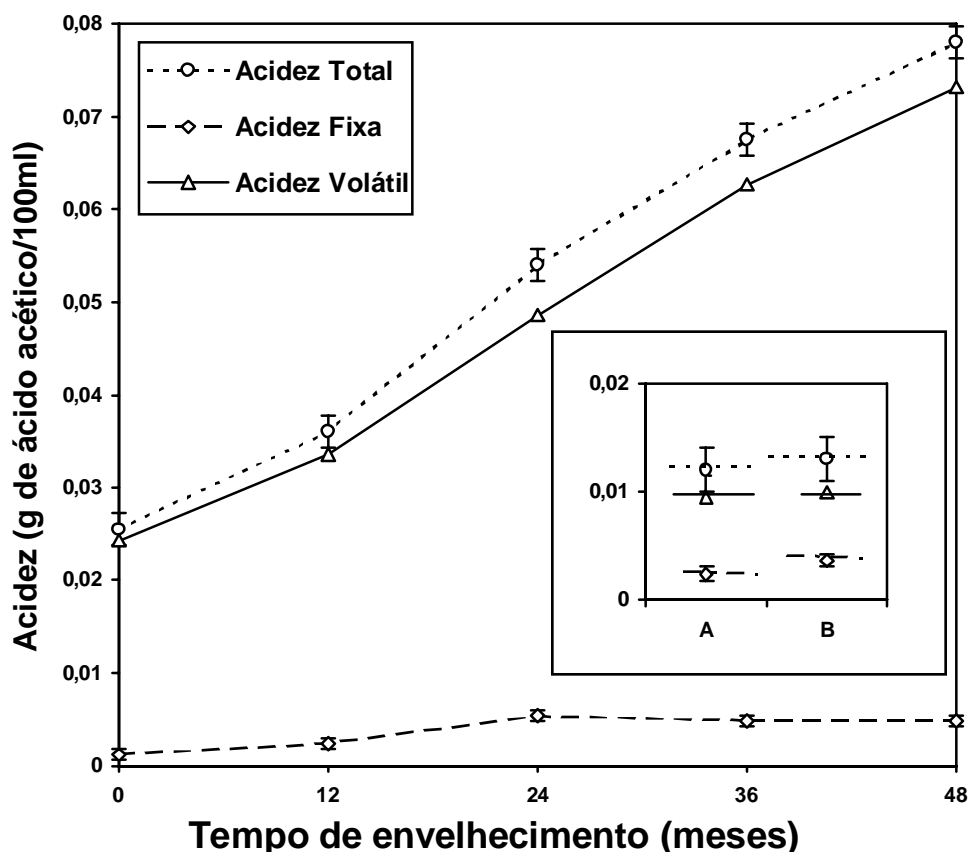
Na Tabela 1 estão expressos os valores da graduação alcoólica e pH das amostras. É possível verificar que ocorreu discreta diminuição da graduação alcoólica, também observada por outros autores durante o envelhecimento de bebidas destiladas (10). Na mesma Tabela observa-se a diminuição do pH, que passou de 5,18 na aguardente recém-distilada para 4,22 após 48 meses de envelhecimento. Resultados semelhantes foram encontrados por DELAHUNTY et al. (3) para “whisky”, uma vez que o produto recém-distilado que apresentava pH entre 5,4 e 5,5 diminuiu para valores entre 4,0 e 4,5 após o mesmo período de envelhecimento.

A Figura 2 evidencia aumento na intensidade da cor com o envelhecimento da aguardente, e no detalhe, os resultados para as amostras comerciais. A amostra correspondente ao tempo zero, bem como a comercial sem envelhecimento, apresentaram valores nulos, enquanto a amostra comercial envelhecida apresentou absorvância intermediária entre as amostras sem envelhecer e com 12 meses de envelhecimento.

BALDWIN & ANDREASEN (1) também encontraram diminuição do pH com o aumento do tempo de envelhecimento em “whisky” escocês.

De acordo com GUYMON & CROWELL (4) o aumento da acidez em uma bebida alcoólica envelhecida em tonéis de carvalho, não se deve somente ao aumento das concentrações de ácidos carboxílicos provenientes da destilação, mas também ao aumento de substratos da madeira dissolvidos na bebida, pois o extrato do carvalho apresenta ácidos fenólicos (gálico, tanínico, ferúlico, siríngico e vanílico).

FIGURA 1 - ACIDEZ TOTAL, FIXA E VOLÁTIL DAS AMOSTRAS DE AGUARDENTES EM RELAÇÃO AO TEMPO DE ENVELHECIMENTO. NO DETALHE, OS RESULTADOS DAS AMOSTRAS COMERCIAIS (A = SEM ENVELHECER E B = ENVELHECIDA)



O teor de cobre declinou consideravelmente com o tempo de envelhecimento, conforme mostrado na Figura 3 (I), ressaltando mais uma vantagem deste procedimento para melhorar a qualidade da aguardente. A Figura 3 (II) evidencia que a amostra comercializada sem envelhecimento apresenta quantidade de cobre semelhante à amostra com zero dias de envelhecimento, e a amostra comercial envelhecida apresenta valor reduzido, semelhante ao da amostra com 48 meses de envelhecimento.

Todas as amostras analisadas apresentaram valores bem abaixo do nível máximo permitido pela Legislação Brasileira, que é de 5,0 miligramas por litro.

FIGURA 2 - COR DAS AMOSTRAS DE AGUARDENTE EM UNIDADES DE ABSORBÂNCIA A 430 nm DE ACORDO COM O TEMPO DE ENVELHECIMENTO EM MESES. (NA FIGURA MENOR) VALORES OBTIDOS PARA COR DAS AMOSTRAS COMERCIAIS, SENDO A = AMOSTRA SEM ENVELHECER E B = AMOSTRA ENVELHECIDA

TABELA 1 - GRADUAÇÃO ALCOÓLICA E pH DAS AMOSTRAS DE AGUARDENTES

Amostras	Gradação alcoólica (°GL)	pH
0*	39,0	5,18
12*	39,0	4,69
24*	39,0	4,35
36*	38,0	4,32
48*	38,0	4,22
A	41	4,50
B	41	4,60

*Tempo de envelhecimento em meses.

3.2 ANÁLISE DOS TESTES DE ACEITAÇÃO

A análise de variância dos resultados evidenciou diferença significativa ($p \leq 0,0001$) entre as amostras com relação a todos os atributos avaliados (aroma, sabor, impressão global e cor). A Tabela 2 contém os resultados das médias das diferentes amostras. Através da diferença mínima significativa (DMS) obtida pelo teste de médias de Tukey ($p \leq 0,05$) foi realizada comparação entre as médias.

FIGURA 3 - (I) TEOR DE COBRE (mg/L DE AMOSTRA) PRESENTE NAS AMOSTRAS ENVELHECIDAS EM TONEL DE CARVALHO E (II) NAS AMOSTRAS COMERCIAIS

TABELA 2 - MÉDIAS* DOS PROVADORES PARA AROMA, SABOR, IMPRESSÃO GLOBAL E COR DAS AMOSTRAS DE AGUARDENTES

Amostra	Aroma	Sabor	Impressão Global	Cor
0 dias	2,3480 ^d	2,2560 ^e	2,5400 ^c	0,6080 ^d
12 meses	5,1360 ^c	4,4800 ^c	4,5720 ^b	4,1080 ^c
24 meses	7,5920 ^b	7,7600 ^b	7,3320 ^a	7,2720 ^b
36 meses	7,7640 ^{a,b}	8,1200 ^{a,b}	7,7720 ^a	8,0520 ^a
48 meses	8,3920 ^a	8,4840 ^a	7,8000 ^a	8,4400 ^a
B	5,2600 ^c	4,3400 ^c	4,2400 ^b	4,4600 ^c
A	2,0400 ^d	3,8000 ^d	2,1000 ^c	0,5200 ^d
DMS	0,6299	0,4491	0,5964	0,6409

* Médias com letras iguais na mesma coluna, não diferem entre si estatisticamente ($p \leq 0,05$).

As Figuras 4, 5, 6 e 7 representam os histogramas das médias e desvios padrões da aceitação para aroma, sabor, impressão global e cor, respectivamente.

FIGURA 4 - MÉDIAS DOS PROVADORES PARA ACEITAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AGUARDENTES EM RELAÇÃO AO AROMA

Em relação ao aroma, as amostras foram melhorando consideravelmente, não havendo diferença significativa entre as amostras envelhecidas durante 36 e 48 meses (Figura 4). Não se observou também diferença significativa entre a aceitação da amostra comercial sem envelhecimento (A) e a amostra correspondente a zero dias de envelhecimento, em relação ao aroma (Figura 4), à impressão global (Figura 6) e à cor (Figura 7), porém o sabor desta última apresentou resultados significativamente maiores que a comercial sem envelhecimento (Figura 5).

A amostra comercializada envelhecida (B) não apresentou diferença significativa em relação a amostra envelhecida durante 12 meses, considerando-se todos os atributos avaliados.

3.3 CORRELAÇÃO ENTRE TEMPO DE ENVELHECIMENTO E QUALIDADE SENSORIAL

Foi observada correlação linear positiva significativa ($p \leq 0,05$) entre o tempo de envelhecimento e a aceitação das amostras com relação ao aroma, sabor, impressão global e cor. A Figura 8 (A, B, C e D) representa as retas para a correlação entre tempo de envelhecimento e a aceitação das amostras em relação ao aroma, sabor, impressão global e cor respectivamente. Nesta Figura estão expressos também a equação da reta obtida, os valores do nível de significância (p) e do coeficiente de correlação linear de Pearson (r). Observa-se correlação linear positiva significativa ($p \leq 0,05$) entre o tempo de envelhecimento e a aceitação com relação a todas as características sensoriais avaliadas. De acordo com os resultados obtidos, 86% das variações ocorridas no aumento da aceitação em relação ao aroma, 87% em relação ao sabor, 86,3% em relação à impressão global e 87,6% em relação à cor podem ser explicadas pelo aumento do tempo de envelhecimento.

FIGURA 5 - MÉDIAS DOS PROVADORES PARA ACEITAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AGUARDENTES EM RELAÇÃO AO SABOR

FIGURA 6 - MÉDIAS DOS PROVADORES PARA ACEITAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AGUARDENTES EM RELAÇÃO À IMPRESSÃO GLOBAL

FIGURA 7 - MÉDIAS DOS PROVADORES PARA ACEITAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AGUARDENTES EM RELAÇÃO À COR

FIGURA 8 - CORRELAÇÃO ENTRE O TEMPO DE ENVELHECIMENTO E A ACEITAÇÃO EM RELAÇÃO AO AROMA (A), SABOR (B), IMPRESSÃO GLOBAL (C) E COR (D) DAS AMOSTRAS DE AGUARDENTES

NIKÄNEN & NIKÄNEN (8) consideram a etapa de envelhecimento das bebidas destiladas muito importante, devido à formação de compostos aromáticos que contribuem para a melhoria da qualidade sensorial do produto. O mecanismo de envelhecimento das bebidas destiladas ainda não está bem estabelecido, entretanto, já se sabe que pela ocorrência de diferentes reações químicas, alguns compostos novos são formados enquanto outros de odores desagradáveis desaparecem, tornando assim o sabor da bebida mais agradável (8).

Os resultados encontrados também estão em concordância com as observações de NISHIMURA & MATSUYAMA (9), que constataram diferenças significativas entre a qualidade do aroma e do sabor das bebidas destiladas envelhecidas e não envelhecidas, embora o mecanismo do processo ainda não esteja completamente elucidado e nenhum índice químico ou físico possa ainda ser relacionado como indicador do progresso do envelhecimento.

Também de acordo com CLYNE (2) as bebidas recém-destiladas apresentam geralmente características sensoriais indesejáveis, que podem ser modificadas através do envelhecimento em tonéis de carvalho, tornando o produto aceitável.

4 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos pode-se afirmar que, o envelhecimento de aguardente de cana promove diminuição dos teores de cobre, do pH, e do teor alcoólico, além de aumento significativo na qualidade sensorial.

A aceitação aumentou significativamente ($p \leq 0,05$) em relação a todos os atributos avaliados, demonstrando que a técnica de envelhecimento de aguardente proporciona a obtenção de produto de qualidade superior.

Abstract

Sugar cane spirits are of great interest because, besides the social and economical importance of this beverage very little information, specially that related to its maturation is available. Thus, studies about sugar cane spirit aging, are important parts of the effort to improve the quality of this typical Brazilian drink. In order to compare the physical chemical and sensory properties during maturation, sugar cane spirits samples, corresponding to zero, 12, 24, 36 and 48 months of aging in a 200 liter oak cask, and two commercial samples (aged and not aged) were analyzed. Total fixed and volatile acidity, alcoholic grade, copper levels and color intensity were determined. Acceptability tests for aroma, flavor, global impression and color were also worked over. The results showed that acidity levels and color intensity increased during aging while alcoholic grade and copper levels decreased. The acceptability increased ($p \leq 0,05$) significantly for all attributes, confirming the effectiveness of aging to improve the sugar cane spirit quality.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BALDWIN, S., ANDREASEN, A. Congener development in bourbon whisky matured at various proofs for twelve years. **J. AOAC.**, v. 57, n. 4, p. 940-50, 1974.
- 2 CLYNE, J.C., CONNER, J.M., PATERSON, A., PIGGOTT, J.R. The effect of cask charring on Scotch whisky maturation. **J. Food Sci. Technol.**, v. 28, p. 69-81. 1993.
- 3 DELAHUNTY, C.M., CONNER, J.M., PIGGOTT, J.R., PATERSON, A. Perception of heterocyclic nitrogen compounds in mature whisky. **J. Inst. Brew.**, v. 99, p. 479-82, 1993.

- 4 GUYMON, J.F., CROWELL, E.A. Separation of vanillin, syringaldehyde, and other aromatic compounds in the extracts of french and american oak woods by brandy and aqueous alcohol solutions. **Qual. Plant.Mater.Veg.**, v. 16, p. 320-33, 1968.
- 5 INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 3.ed. São Paulo : Instituto Adolfo Lutz, 1985. 533 p.
- 6 LIMA, U.A. Produção nacional de aguardentes e potencialidade dos mercados internos e externo. In: MUTTON, M.J.R., MUTTON, M.A. **Aguardente de cana: produção e qualidade**. Jaboticabal : FUNEP, 1992.
- 7 MUÑOZ, A.M., CIVILLE, G.V., CARR, B.T. **Sensory evaluation in quality control**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 240 p.
- 8 NIKÄNEN, L., NIKÄNEN, I. Distilled beverages. In: _____. **Flavour of foods and beverages**. London : Academic Press, 1994. p. 547-80.
- 9 NISHIMURA, K., MATSUYAMA, R. Maturation and maturation chemistry. In: PIGGOTT, J.R., SHARP, R., DUNCAN, R.E.B. **The science and technology of whiskies**. New York : Longman Scientific & Technical, 1989. p. 235-63
- 10 REAZIN, G.H. Chemical mechanisms of whisky maturation. **Am. J. Enol. Vitic.**, v. 32, p. 283-89, 1981.
- 11 RIZZON, L.A., ROSA, E.O., SALVADOR, M.B.G., ZUCCO, N.M.G. Características analíticas dos conhaques da microrregião homogênea vinicultora de Caxias do Sul (MRH311). **Cienc. Technol. Aliment.**, v. 12, p. 43-51, 1992.
- 12 SAS Institute. **SAS User's Guide: statistics**. Cary, USA, 1993.
- 13 STONE, H., SIDEL, J. **Sensory evaluation practices**. New York : Academic Press, 1993. 311 p.

AGRADECIMENTO

Agradecemos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de Pós-Doutoramento concedida ao primeiro autor.