



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA SOBRE A AGUARDENTE DE CANA-DE-AÇÚCAR

MARIA DJILIAH CAMARGO ALVARENGA DE SOUZA

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientadora:
Dra. Nélida Lucia del Mastro

São Paulo
2000

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA SOBRE A AGUARDENTE DE
CANA-DE-AÇÚCAR**

MARIA DJILIAH CAMARGO ALVARENGA DE SOUZA



**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações**

**Orientadora:
Dra. Nélida Lucia del Mastro**

São Paulo

2000

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Neuza e Joel por estarem tornando
meus sonhos, realidade.*

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade de realizar este trabalho;

À Dra. Nélida Lucia del Mastro pela orientação, apoio e amizade;

Ao Prof. Dr. Jorge Horii do Departamento de Tecnologia Sucro-Alcooleira da ESALQ - USP pela doação das amostras de aguardente recém-destiladas;

À Dra. Maria Helena Oliveira Sampa, Chefe da Divisão de Pesquisa e Desenvolvimento do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN – CNEN/SP pelo apoio na execução das análises cromatográficas;

Ao Departamento de Alimentos e Nutrição da FCF – UNESP/ARAQUARA pela infra-estrutura cedida e pelo auxílio na realização da análise sensorial;

À Profa. Dra. Helena Maria André Bolini Cardello do Departamento de Planejamento Alimentar e Nutrição da FEA – UNICAMP pela colaboração nos resultados da análise sensorial;

Aos Engenheiros Elizabeth Sebastiana Ribeiro Somessari e Carlos Gaia da Silveira do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN – CNEN/SP pela colaboração na irradiação das amostras;

Ao Químico Hiroshi Oikawa do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN – CNEN/SP pelo auxílio na realização das análises cromatográficas;

Ao Cnpq pelo suporte financeiro;

Aos meus colegas do IPEN pelo auxílio, estímulo e amizade;

E a todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
Lista de Tabelas	vi
Listas de Figuras	x
Resumo	xiii
Abstract	xv
1 INTRODUÇÃO	
1.1 Considerações gerais	1
1.2 Objetivo	2
2 REVISÃO DE LITERATURA	
2.1 Irradiação de alimentos	3
2.1.1 Tratamento com radiação ionizante	3
2.1.2 Condições e tipos de irradiação	4
2.1.3 Aplicações	5
2.1.4 Legislação na área de irradiação de alimentos	5
2.2 Irradiação de bebidas	11
2.3 Aguardente de cana-de-açúcar	14
2.3.1 Definição	14
2.3.2 A indústria da aguardente de cana-de-açúcar	15
2.3.3 Qualidade da aguardente de cana-de-açúcar	16
2.3.4 Principais componentes do “flavour” das bebidas	18
2.3.4.1 Álcoois superiores	18
2.3.4.2 Ésteres	19
2.3.4.3 Ácidos orgânicos	20
2.3.4.4 Compostos carbonílicos	21
2.3.4.5 Compostos sulfurados	21
2.3.5 A maturação da aguardente de cana-de-açúcar	22
2.3.6 Qualidade do recipiente de envelhecimento	23

2.4	Cromatografia gasosa	25
2.4.1	Definição	25
2.4.2	Aplicações	26
2.4.3	Vantagens e limitações	27
2.4.4	Componentes do cromatógrafo	28
2.4.4.1	Gás de arraste	28
2.4.4.2	Controlador de vazão e regulador de pressão	29
2.4.4.3	Injetor	29
2.4.4.4	Coluna	29
2.4.4.5	Detector	31
2.5	Análise sensorial	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1	Materiais	37
3.2	Métodos	38
3.2.1	Irradiações	38
3.2.2	Identificação dos compostos voláteis	39
3.2.3	Quantificação dos compostos voláteis	40
3.2.4	Determinação da graduação alcoólica	41
3.2.5	Determinação do pH	41
3.2.6	Determinação da cor	42
3.2.7	Análise sensorial	42
3.2.8	Análise estatística	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1	Identificação e quantificação dos compostos voláteis	47
4.2	Graduação alcoólica	55
4.3	Determinação do pH	58
4.4	Determinação da cor	60
4.5	Análise sensorial	63
5	CONCLUSÕES	72
	APÊNDICE 1	73
	APÊNDICE 2	86
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

2.4	Cromatografia gasosa	25
2.4.1	Definição	25
2.4.2	Aplicações	26
2.4.3	Vantagens e limitações	27
2.4.4	Componentes do cromatógrafo	28
2.4.4.1	Gás de arraste	28
2.4.4.2	Controlador de vazão e regulador de pressão	29
2.4.4.3	Injetor	29
2.4.4.4	Coluna	29
2.4.4.5	Detector	31
2.5	Análise sensorial	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1	Materiais	37
3.2	Métodos	38
3.2.1	Irradiações	38
3.2.2	Identificação dos compostos voláteis	39
3.2.3	Quantificação dos compostos voláteis	40
3.2.4	Determinação da graduação alcoólica	41
3.2.5	Determinação do pH	41
3.2.6	Determinação da cor	42
3.2.7	Análise sensorial	42
3.2.8	Análise estatística	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1	Identificação e quantificação dos compostos voláteis	47
4.2	Graduação alcoólica	55
4.3	Determinação do pH	58
4.4	Determinação da cor	60
4.5	Análise sensorial	63
5	CONCLUSÕES	72
	APÊNDICE 1	73
	APÊNDICE 2	86
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

LISTA DE TABELAS

		Página
Tabela 1	Alimentos autorizados para serem irradiados no Brasil.	8
Tabela 2	Pesquisas de mercado realizadas com alimentos irradiados em diversos países.	10
Tabela 3	Massa, pureza e concentração dos compostos que formam a solução padrão estoque.	41
Tabela 4	Teores (média e desvio padrão de 3 repetições) dos compostos volatéis das amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-distiladas (Indústria do ramo), não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.	47
Tabela 5	Teores (média e desvio padrão de 3 repetições) dos compostos volatéis das amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-distiladas (ESALQ), não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.	48
Tabela 6	Teores (média e desvio padrão de 3 repetições) dos compostos volatéis das amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar paulista, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.	49
Tabela 7	Teores (média e desvio padrão de 3 repetições) dos compostos volatéis das amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar cearense, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.	50

Tabela 8	Teores (média e desvio padrão de 3 repetições) dos compostos volatéis das amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar carioca, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.	51
Tabela 9	Teores (média e desvio padrão de 3 repetições) de metanol das amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-destiladas (Indústria do ramo), não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.	52
Tabela 10	Teores (média e desvio padrão de 3 repetições) de metanol das amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-destiladas (ESALQ), não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.	53
Tabela 11	Teores (média e desvio padrão de 3 repetições) de metanol das amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar paulista, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.	53
Tabela 12	Teores (média e desvio padrão de 3 repetições) de metanol das amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar cearense, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.	54
Tabela 13	Teores (média e desvio padrão de 3 repetições) de metanol das amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar carioca, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.	54
Tabela 14	Gradação alcoólica das amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-destiladas (Indústria do ramo), não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.	55

Tabela 15	Graduação alcoólica das amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-destiladas (ESALQ), não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.	56
Tabela 16	Graduação alcoólica das amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar paulista, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.	56
Tabela 17	Graduação alcoólica das amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar cearense, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.	57
Tabela 18	Graduação alcoólica das amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar carioca, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.	57
Tabela 19	Valores (média e desvio padrão de 3 repetições) de pH encontrados nas amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-destiladas (Indústria do ramo), não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.	58
Tabela 20	Valores (média e desvio padrão de 3 repetições) de pH encontrados nas amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar paulista, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.	59
Tabela 21	Valores (média e desvio padrão de 3 repetições) de pH encontrados nas amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar cearense, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.	59

Tabela 22	Valores (média e desvio padrão de 3 repetições) de pH encontrados nas amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar carioca, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.	60
Tabela 23	Valores de absorvância à 420nm em função da dose (kGy) em amostras de aguardente de cana-de-açúcar de uma indústria do ramo, recém-destiladas não irradiada e irradiadas em tonel de carvalho.	61
Tabela 24	Valores de absorvância à 420nm em função da dose (kGy) em amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar paulista, não irradiada e irradiadas em tonel de carvalho.	61
Tabela 25	Valores de absorvância à 420nm em função da dose (kGy) em amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar cearense, não irradiada e irradiadas em tonel de carvalho.	61
Tabela 26	Valores de absorvância à 420nm em função da dose (kGy) em amostras comerciais de aguardente cana-de-açúcar carioca, não irradiada e irradiadas em tonel de carvalho.	62
Tabela 27	Médias da avaliação sensorial para as amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar em relação ao aroma, sabor, impressão global e cor.	63

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 Esquema de um cromatógrafo à gás.	28
Figura 2 Esquema de um detector de ionização de chama.	33
Figura 3 Preparação das amostras de aguardente de cana-de-açúcar.	37
Figura 4 Fonte de ^{60}Co (Gammacell 220 AECL).	38
Figura 5 Cromatógrafo à gás CG 90.	39
Figura 6 Espectrofotômetro Shimadzu UV 1601.	42
Figura 7 Cabine laboratorial para análise de aceitação.	43
Figura 8 Teste de aceitação, em relação à cor.	43
Figura 9 Modelo de ficha para os testes de aceitação, em relação ao aroma, sabor e impressão global.	44
Figura 10 Modelo de ficha para o teste de aceitação, em relação à cor.	45
Figura 11 Valores de absorvância à 420nm em função da dose (kGy) em amostras de aguardente de cana-de-açúcar não irradiadas e irradiadas em tonel de carvalho.	62

- Figura 12** Distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica, para a amostra comercial paulista armazenada em recipiente de vidro. 65
- Figura 13** Distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica, para a amostra comercial paulista irradiada em recipiente de vidro. 65
- Figura 14** Distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica, para a amostra comercial paulista armazenada em tonel de madeira. 66
- Figura 15** Distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica, para a amostra comercial paulista irradiada em tonel de madeira. 66
- Figura 16** Distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica, para a amostra comercial cearense armazenada em recipiente de vidro. 67
- Figura 17** Distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica, para a amostra comercial cearense irradiada em recipiente de vidro. 67
- Figura 18** Distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica, para a amostra comercial cearense armazenada em tonel de madeira. 68
- Figura 19** Distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica, para a amostra comercial cearense irradiada em tonel de madeira. 68

- Figura 20** Distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica, para a amostra comercial carioca armazenada em recipiente de vidro. 69
- Figura 21** Distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica, para a amostra comercial carioca irradiada em recipiente de vidro. 69
- Figura 22** Distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica, para a amostra comercial carioca armazenada em tonel de madeira. 70
- Figura 23** Distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica, para a amostra comercial carioca irradiada em tonel de madeira. 70

EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA SOBRE A AGUARDENTE DE CANA-DE-AÇÚCAR

Maria Djiliah Camargo Alvarenga de Souza

RESUMO

A irradiação vem sendo apresentada como uma técnica alternativa na preservação de alimentos. Além da descontaminação a frio, a radiação pode incrementar a qualidade de certos produtos através da melhoria de propriedades tecnológicas. No setor de bebidas alcoólicas, a utilização da radiação ionizante tem-se limitado a experimentos com vinhos, uísques e cervejas, em países como a Tailândia e a China. O propósito desta técnica, nestes casos, tem sido acelerar o envelhecimento, melhorar as características sensoriais e esterilizar os mostos. O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da radiação gama na qualidade de aguardentes de cana-de-açúcar, através da cromatografia gasosa e da análise sensorial. As amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-destiladas e aquelas obtidas no comércio, provenientes dos Estados de São Paulo, Ceará e Rio de Janeiro, foram irradiadas em frascos de vidro ou tonéis de carvalho (*Quercus alba* sp), em uma fonte de ^{60}Co Gammacell 220 (AECL), taxa de dose de $\cong 7,7$ kGy/h com doses de 0; 0,1; 2; 5 e 10 kGy. As determinações analíticas de compostos voláteis foram efetuadas por meio de um cromatógrafo à gás, com detector de ionização de chama utilizando coluna CG-Megabore 745. A graduação alcoólica foi medida no alcoômetro de Gay-Lussac e o pH foi determinado em pHmetro Analyser modelo pH 300. As mudanças de cor foram medidas pela absorção à 420nm em um espectrofotômetro Shimadzu UV1601. Os testes de aceitação em relação ao aroma, sabor, impressão global e cor foram analisados por testes de média de Tukey ($p \leq 0,05$), análise de variância univariada (ANOVA) e análise dos histogramas da frequência da distribuição das notas dadas pelos provadores. Houve correlação entre as doses de radiação aplicadas e os teores de acetaldeído, ésteres e

álcoois superiores nas amostras de aguardente recém-destiladas contidas em tonéis de madeira e em todas as amostras comerciais. Os teores de metanol aumentaram por ação da radiação, no entanto, estes permaneceram muito inferiores ao limite estabelecido pela Legislação Brasileira. Houve queda da graduação alcoólica e do pH quando as amostras foram irradiadas. Foi verificada uma leve descoloração das amostras por ação da radiação. De acordo com os resultados da análise sensorial, não houve diferença significativa entre as amostras, em relação ao aroma, sabor e impressão global. Em relação à cor, no entanto, houve diferença entre elas.

EFFECT OF GAMMA-RADIATION ON SUGAR CANE SPIRIT

Maria Djiliah Camargo Alvarenga de Souza

ABSTRACT

Irradiation has appeared as an alternative technique in food preservation. Besides cold decontamination irradiation can increase the quality of the food through the improvement of technological properties. For alcoholic beverages ionizing radiation has been applied to wines, whiskeys and beers in countries such as Thailand and China. In those cases, the purpose of the technique was to accelerate aging, to improve the sensory characteristics and as sterilization treatment. The aim of this work was to study the effect of gamma radiation on the quality of sugar cane spirit by gas chromatography analysis of volatile compounds and sensory analysis. The sugar cane spirit newly distilled samples and commercial samples from different states (SP, CE e RJ) were irradiated either in glass or oak cask (*Quercus alba* sp) in a ^{60}Co Gammacell 220 at dose rate of 7.7kGy/h and total doses of 0; 0.1; 2; 5 e 10kGy. The analytical determination of esters, acetaldehyde and higher alcohols were performed in a gas chromatograph with flame ionization detector employing a Megabore CG-745 column. The alcoholic graduation was measured in a Gay-Lussac alcoholometer and the pH was determined using an Analyser 300 pHmeter. The color change was measured by the absorbance at 420nm in a Shimadzu UV 1601 spectrophotometer. The acceptance tests related to odor, taste, global impression and color were analyzed using Tukey average tests ($p \leq 0,05$), ANOVA and histograms of panelists' scores frequency. A correlation between acetaldehyde, esters, higher alcohols levels and radiation dose was found in the sugar cane spirit newly distilled samples irradiated in oak cask and commercial samples. An increase in methanol concentration was verified, although remaining enough below the permissible limit accepted by the Brazilian Legislation. A decrease in the alcoholic graduation and pH in the irradiated samples was

observed. A slight discoloration in the irradiated samples was verified. According to ANOVA statistics for the sensory analysis, no significant difference between samples, related to odor, taste, global impression was verified. However, a significant difference related to color was observed.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

Para atender a necessidade crescente de alimentos em todo o mundo é necessário primeiramente que se reduzam as perdas na produção, no armazenamento e na distribuição. Segundo a FAO (Food Agriculture Organization), tais perdas estão estimadas em cerca de 25% de toda a produção mundial⁹⁸. Do mesmo modo, as doenças causadas pela contaminação dos alimentos por bactérias, vírus e toxinas representam enormes custos sociais e econômicos para a população mundial^{42, 58}.

Para a conservação de alimentos são utilizadas diversas técnicas, tais como, pasteurização pelo calor, refrigeração, desidratação, defumação e a aplicação de produtos químicos (inseticidas, inibidores de germinação, bactericidas e fungicidas). Esta última, porém, pode causar danos à saúde, pois deixa resíduos tóxicos nos alimentos. Por esse motivo, tem havido uma crescente restrição ou proibição ao uso de uma série de fumigantes em alimentos⁷⁹.

Atualmente, o consumidor tende a procurar alimentos seguros, nutritivos e com suas características próprias preservadas, surgindo assim, como alternativa de conservação dos alimentos, o uso da irradiação⁷⁹.

A irradiação vem sendo reconhecida como um método eficiente de se reduzir as perdas de alimentos, assegurando a qualidade higiênica, facilitando também o comércio em grande escala de alguns produtos alimentícios com a vantagem de não deixar resíduos tóxicos. O processamento por radiação pode ser usado independentemente ou de forma combinada às técnicas convencionais já existentes, como o tratamento pelo calor, a refrigeração, a desidratação e a defumação⁴³.

O uso da radiação também é recomendado para o incremento de propriedades tecnológicas de produtos destinados ao consumo humano. No setor de bebidas, em especial

de alcoólicas, a utilização da radiação ionizante tem-se limitado a experimentos com vinhos, uísques e cervejas^{13, 23, 27, 32, 69, 83, 91, 92}. Países como a Tailândia e a China, têm utilizado este processo em pequena escala na irradiação de vinhos para o consumo local. O propósito desta técnica, nestes casos, têm sido acelerar o envelhecimento, melhorar as características sensoriais ou esterilizar os mostos^{23, 32}.

No âmbito internacional, já existem parâmetros definidos que servem de base para a determinação da qualidade de bebidas fermentadas, como, vinho, cerveja e saquê e bebidas destiladas, como, conhaque, rum e uísque. Vinhos, uísques e conhaques têm sido analisados através da cromatografia gasosa^{64, 65, 66, 70, 72, 75, 87, 89, 90}. No Brasil, SOUZA & LLISTÓ⁸⁵, utilizaram a cromatografia gasosa para analisar os congêneres das aguardentes de cana-de-açúcar.

1.2 Objetivo

Este trabalho tem como propósito estudar o efeito da radiação gama sobre aguardente de cana-de-açúcar. O estudo visa a análise de compostos voláteis, utilizando o método da cromatografia em fase gasosa e a análise sensorial, por meio de testes de aceitação para aroma, sabor, impressão global e cor.



2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Irradiação de alimentos

2.1.1 Tratamento com radiação ionizante

A radiação de alta energia causa ionização no meio em que é absorvida, ou seja, remove elétrons de suas órbitas em átomos ou moléculas, sendo assim denominada radiação ionizante. Esta cede sua energia ao meio ao qual se difunde, mediante múltiplos processos de interação. A energia cedida é gasta na excitação e na ionização de moléculas gerando reações químicas que podem provocar modificações permanentes na estrutura físico-química do material irradiado⁷⁹.

A irradiação de alimentos consiste na exposição dos produtos já embalados ou a granel à radiação ionizante, numa quantidade minuciosamente controlada, por um tempo prefixado, com objetivos bem definidos, como, inibição do brotamento, descontaminação ou desinfestação. Dependendo do produto e da dose empregada, a radiação pode impedir a divisão de células vivas, tais como bactérias e células de organismos superiores, ao alterar suas estruturas moleculares; inibir a maturação de algumas frutas e legumes, ao produzir reações bioquímicas nos processos fisiológicos dos tecidos vegetais⁵⁰.

Tal processo é rápido e seguro, pois o alimento não entra em contato direto com a fonte de radiação, passando por um campo de radiação a uma determinada velocidade que controla a quantidade de energia ou a dose absorvida⁵⁰.

A dose de irradiação é a quantidade de energia absorvida pelo alimento. A unidade utilizada é o gray (Gy). Em termos de energia, 1Gy equivale a 1joule de energia absorvida por quilo do alimento⁹⁸.

2.1.2 Condições e tipos de irradiação

Os tipos de radiação ionizante utilizados no tratamento de alimentos se limitam às radiações procedentes de raios gama de alta energia, produzidos pela desintegração radioativa de determinados radionuclídeos, como o ^{60}Co ou ^{137}Cs ; raios-X de energia de até 5MeV e feixes de elétrons de energia de até 10MeV. Estes valores de energia encontram-se muito abaixo daqueles capazes de induzir radioatividade mensurável em qualquer material, incluindo alimentos⁸.

Radiações gama e X de grande penetrabilidade são usadas na irradiação de produtos de grande espessura. Os elétrons provenientes de aceleradores que possuem pequena penetração são usados para a irradiação superficial de alimentos ou para produtos a granel, em camadas de fina espessura. Os irradiadores com fonte de ^{60}Co , de meia-vida de 5,263 anos, são os mais utilizados, atualmente, para o processamento de alimentos³⁷.

Para cada tipo de alimento e tratamento é definida uma dose média, máxima ou mínima apropriada de radiação. Isto significa que nenhuma parte do alimento a ser irradiado deve receber menos que a dose mínima necessária e mais que a dose máxima, a partir da qual possa ocorrer diminuição da qualidade do produto. Isto acontece por ser impossível conseguir uma distribuição de doses completamente uniforme num irradiador industrial¹⁰⁴. A fixação das doses mínimas é de extrema importância quando se deseja eliminar organismos patogênicos. Em outros casos, as doses mínimas devem ser mantidas para alcançar o efeito tecnológico desejado⁹⁸.

Além de se determinar o tipo de irradiação e o intervalo de doses, é importante determinar:

- o momento mais adequado para a irradiação de determinado produto,
- se o alimento deve estar embalado e com qual tipo de material,
- a temperatura antes, durante e após a irradiação.

Essas variáveis dependerão das necessidades e das condições específicas para cada alimento. A qualidade do alimento também deve ser levada em consideração, onde somente alimentos que respondem as normas de qualidade podem ser irradiados⁹⁹.

A irradiação repetida do alimento deve ser evitada, pois pode ocorrer uma degradação do alimento sob o ponto de vista organoléptico e nutricional⁹⁸.

2.1.3 Aplicações

A irradiação é um processo flexível, e dependendo da dose utilizada se obtém um resultado específico.

Aplicações de doses baixas (menos que 1kGy) têm como objetivo:

- inibir o brotamento de batatas, cebolas e permitir um armazenamento longo sem uso de inibidores de germinação químicos.
- causar a morte de insetos, prevenindo as perdas causadas durante o armazenamento e como tratamento quarentenário.
- destruir parasitas em alimentos (*Entamoeba histolytica*, *Toxoplasma gondii*)²⁴.

Aplicações de doses médias (1 a 10kGy) reduzem populações de bactérias e leveduras presentes na superfície e interior dos alimentos, mantendo suas propriedades e protegendo contra a intoxicação alimentar provocado por *Salmonella*, *Shigella*, *Campylobacter*, *Vibrio*, *Yersinia* e outros patógenos não formadores de esporos. Nesta faixa de dose é obtido o incremento de propriedades tecnológicas²⁴.

Aplicações de doses elevadas, acima de 10kGy destróem populações de patógenos formadores de esporos e conduzem a obtenção de alimentos ou ingredientes esterilizados. Esta faixa de dose pode ser aplicada também na melhoria de propriedades tecnológicas²⁴.

2.1.4 Legislação na área de irradiação de alimentos

* A Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (FAO), a Organização Mundial de Saúde (WHO) e a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), criaram em 1984 um grupo de trabalho para estudar as diversas aplicações da irradiação de alimentos. Esse grupo, denominado Grupo Consultivo Internacional sobre

Irradiação de Alimentos (ICGFI), vem acompanhando a evolução da aplicação dessa tecnologia a nível mundial. O Brasil, junto com mais de 44 países, faz parte desse grupo²⁰.

No Brasil, as normas gerais que regulamentam a irradiação de alimentos foram aprovadas, através do Decreto Lei nº 72.718 de 29 de agosto de 1973, e regulamentado pelas Portaria nº 09-DINAL do Ministério da Saúde de 08 de março de 1985 e, posteriormente pela Portaria nº 30-DINAL do Ministério da Saúde de 25 de setembro de 1989^{8, 10, 11}.

A Legislação Brasileira estabelece que: “Poderão ser utilizadas nos alimentos as radiações ionizantes, em geral, cuja energia seja inferior ao limiar das reações nucleares que poderiam induzir radioatividade no material irradiado”⁸. Como em outros países, na Legislação Brasileira, a dose média global absorvida por um alimento submetido a um processo de irradiação tem como valor máximo 10kGy, com a finalidade de assegurar a inocuidade do alimento irradiado, sob os pontos de vista toxicológico, nutricional e microbiológico¹⁰. Entretanto, nos últimos anos, vem sendo sugerida a aplicação desta tecnologia em doses bem mais elevadas. O ICGFI destacou um grupo de consultores para a revisão dos dados da literatura sobre alimentos irradiados com doses entre 10 e 70kGy, para obtenção de produtos alimentícios livres de germes, onde inicialmente a contaminação por patógenos é comum e praticamente inevitável¹⁰⁰.

Os alimentos que forem tratados pela irradiação devem satisfazer todos os requisitos sanitários e de saúde, devem garantir a manutenção da qualidade em todas as etapas de sua produção, manejo, estocagem, processamento, acondicionamento, transporte e distribuição. Por conseguinte, o processo de irradiação, de maneira alguma, deve ser utilizado para “maquiar” alimentos deteriorados, de má qualidade ou que não estiverem em conformidade com as boas práticas de fabricação⁹⁹. Nesse sentido, está em preparação um novo Código de Boas Práticas de Irradiação pela Comissão do Codex Alimentarius, na qual é introduzido o Sistema de Análise de Risco e Controle de Pontos Críticos (HACCP) para ser aplicado pelo operador da instalação de irradiação³⁸.

A fiscalização das instalações e o controle de processos estão a cargo dos órgãos federal, estadual, municipal, após autorização da Comissão Nacional de Energia Nuclear

(CNEN) e cadastramento junto ao DINAL (Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos)¹⁰.

Tais instalações devem ser projetadas de modo a satisfazerem às exigências da Comissão Nacional de Energia Nuclear em relação à Proteção Radiológica e do Ministério da Saúde, no que concerne à prática adequada de higiene no tratamento de alimentos e dispor de técnicos com formação profissional na área de alimentos¹⁰.

A qualidade e a inocuidade dos alimentos são estabelecidas pela legislação de vigilância sanitária do Ministério da Saúde. As embalagens devem estar de acordo com as normas específicas fixadas pela DINAL. No que diz respeito às condições e ao período de armazenamento, estes deverão obedecer a legislação específica vigente. A rotulagem dos produtos alimentícios deverão trazer, além dos dizeres exigidos para os alimentos em geral, a expressão: “Alimento tratado por processo de irradiação”¹⁰.

Para a comercialização, nas notas fiscais da indústria deve constar que foi utilizado o processo de irradiação de alimentos e, nos locais de venda ao consumidor deve constar a seguinte informação: “Alimento tratado por processo de irradiação”¹⁰.

Na Tabela 1 estão listados os produtos alimentícios já autorizados a serem irradiados no Brasil.

Tabela 1. Alimentos autorizados para serem irradiados no Brasil^{10, 11}.

Produto	Objetivo da irradiação	Dose máx. permitida (kGy)	Ano de aprovação
Arroz	Desinfestação	1	1985
Batata	Inibição do brotamento	0,15	1985
Cebola	Inibição do brotamento	0,15	1985
Feijão	Desinfestação	1	1985
Milho	Desinfestação	0,5	1985
Trigo	Desinfestação	1	1985
Farinha de trigo	Desinfestação	1	1985
Especiarias (13 produtos diferentes)	Descontaminação/Desinfestação	10	1985
Mamão	Desinfestação Controle de maturação	1	1985
Morango	Extensão da vida de prateleira	3	1985
Peixes e produtos derivados (filés, salgados, defumados, secos, desidratados)	Extensão da vida de prateleira Descontaminação Desinfestação	2,2	1985
Aves	Extensão da vida de prateleira/ Descontaminação	7	1985
Abacate		1	1989
Abacaxi		1	1989
Banana	Desinfestação	1	1989
Caqui	Retardo de amadurecimento	1	1989
Goiaba	Redução da carga microbiana	1	1989
Laranja	em combinação com o calor	1	1989
Limão		1	1989
Manga		1	1989
Melão		1	1989
Tomate		1	1989

A tecnologia de irradiação de alimentos é aprovada por quarenta países, em diversos tipos de alimentos, que englobam diversos produtos, dentre eles, especiarias, grãos, carne de frango, frutas e legumes. São eles: África do Sul, Alemanha, Argentina, Bangladesh, Bélgica, Brasil, Canadá, Chile, China, Coreia, Costa Rica, Croácia, Cuba, Dinamarca, Espanha, Estados Unidos, Federação Russa, Filipinas, Finlândia, França, Holanda, Hungria, Índia, Indonésia, Irã, Israel, Itália, Iugoslávia, Japão, México, Noruega, Paquistão, Polônia, Reino Unido, República Tcheca, Síria, Tailândia, Ucrânia, Uruguai e Vietnã²⁰.

Atualmente existem seis irradiadores comerciais de grande porte em operação no Brasil, quatro dos quais previstos para irradiação de alimentos, entre outros serviços.

O progresso no uso comercial de irradiação de alimentos tem sido lento, mas há sinais positivos de que esta técnica venha a ser amplamente utilizada no futuro próximo. Aproximadamente, meio milhão de toneladas de produtos e ingredientes alimentícios são irradiados anualmente no mundo, volume insignificante, no que diz respeito à produção mundial⁴⁰. Atualmente, vinte e quatro países já utilizam este processo comercialmente. Na Bélgica se irradiam mariscos congelados e ingredientes de alimentos desidratados para destruir bactérias patogênicas, causadoras de surtos. Na França irradiam-se produtos avícolas congelados e desossados e especiarias. Na Argentina, Dinamarca, Estados Unidos, Finlândia, Hungria, Israel, Noruega e República Tcheca, as especiarias são também irradiadas⁵⁰.

Pesquisas de mercado e de comercialização realizadas em 20 países mostraram que 58% dos consumidores estão mais preocupados com a qualidade do produto alimentício do que com o tratamento usado para preservação deste, onde 42% destes consumidores preferem os produtos irradiados, devido a sua qualidade⁴⁸.

Na Tabela 2 estão apresentadas as pesquisas de mercado realizadas com alimentos irradiados em diversos países.

Tabela 2 - Pesquisas de mercado realizadas com alimentos irradiados em diversos países⁴⁹

País	Alimentos irradiados	Data do teste	Observações
Argentina	Cebola, alho, alho em pó	1985-1988	Consumo positivo para alimentos irradiados. 95% gostaram de comprar cebolas irradiadas.
Bangladesh	Batata, cebola, peixe seco, legumes	1984-1992	Os consumidores preferiram alimentos irradiados.
China	Miolo da batata doce, linguiça, maçã, batata, produtos de pimenta, laranja, pêra	1984-1993	Aceitação inegável dos produtos irradiados.
Cuba	Batata, cebola, alho	1988-1992	Aceitação inegável dos produtos irradiados.
França	Morango, queijo Camembert	1987-1988 1991-1992	Aceitação inegável dos produtos irradiados.
Indonésia	Peixe seco	1986-1988	Aceitação inegável dos produtos irradiados.
Paquistão	Batata, cebola, frutas secas	1984-1992	Aceitação inegável dos produtos irradiados.
Filipinas	Cebola, alho	1984-1987	Aceitação inegável dos produtos irradiados.
Polônia	Cebola, batata	1986-1988	90-95% dos consumidores preferiram alimentos irradiados.
Tailândia	Nham (linguiça de porco fermentada)	1986-1992	95% dos consumidores preferiram nham irradiada.
Iugoslávia	Extratos de ervas	1984-1985	Aceitação inegável dos produtos irradiados.
USA	Cebola, alho, manga, mamão papaia, maçã	1986-1988	Consumidores preferiram mangas irradiadas e maçãs. Mamão papaia irradiado vendeu na razão 11:1.
	Morango, laranja, grapefruit, tomate, cebola, cogumelo	1992-1993	Morango irradiado vendeu na razão de 20:1. Aceitação inegável dos outros.

2.2 Irradiação de bebidas

Poucos estudos comparativos, visando a esterilização e redução do tempo e do custo do envelhecimento de diferentes bebidas, têm sido realizados, envolvendo diversos sistemas experimentais.

MAGA⁵¹ descreveu que existem vantagens na utilização do envelhecimento rápido de bebidas destiladas, incluindo maior economia, menos barris e maior rendimento, devido a redução da evaporação do produto durante a estocagem.

Segundo URBAIN⁹², várias razões podem ser apontadas para o uso da radiação em vinhos:

- esterilização do mosto;
- mudanças das características sensoriais do vinho; e
- aceleração do envelhecimento.

Em seus experimentos, o autor chegou a conclusão de que a dose necessária para inativar leveduras e bactérias nos vinhos, após a fermentação é de 6,0-7,0 kGy e que diferentes vinhos apresentam resultados distintos. Vinhos secos mantêm sua característica sensorial aceitável, enquanto, vinhos semi doces desenvolvem sabor amargo. O autor relatou que mudanças químicas foram observadas em vários vinhos da Califórnia, como um resultado de irradiação no intervalo de dose 1,0-10,0 kGy. Ocorreu também significativo aumento no “flavour” (conjunto de características relacionadas ao sabor e aroma de um produto) típico do envelhecimento, que pode estar associado com o aumento de aldeídos. Para doses menores que 0,1 kGy, nenhuma diferença significativa ocorreu⁹².

RIBEREAU-GAYON⁷⁶ em seus estudos de envelhecimento de vinhos, por processos físicos, verificou que o vinho submetido aos raios de ultra-som, não apresentou nenhum melhoramento, nem modificação sensível à análise ou à degustação. Os raios infra-vermelhos desprovidos de atividade química, comportam-se como uma simples fonte de calor podendo esterilizar o vinho mas, não o envelhecem nem o “amaciam”. Os raios ultra-violeta provocam reduções intensas, isto é, facilitam a combinação do oxigênio, porém, não ocasionam modificações na cor de vinhos tintos, mesmo após o processo de

oxigenação, porque são totalmente absorvidos na superfície do vinho e não penetram na massa e, ondas hertzianas são também desprovidas da ação química e não modificam o aspecto sensorial.

TAKUO⁹¹ verificou que as doses máximas de radiação que não ocasionam modificações desfavoráveis, estão em torno de 6kGy e 2kGy, respectivamente para vinhos tintos e brancos, e são sensivelmente mais fracas que a dose letal para leveduras²¹. Os vinhos irradiados com as doses acima descritas adquiriram características semelhantes às de vinhos envelhecidos, porém aqueles irradiados com doses maiores que as mencionadas, adquiriram um gosto madeirizado.

SINGLETON⁸³ investigou os efeitos da radiação gama de ⁶⁰Co sobre a qualidade e composição de vinho tinto seco e branco seco. Observou marcante decréscimo no potencial redox, aumento de aldeídos e mudança no espectro de absorção. Em geral, as notas de degustação decresceram em função da dose de irradiação, de 1kGy, 5kGy e 10kGy.

KOZUB et al⁴⁴ apud SILVA JÚNIOR⁸¹ também observaram uma redução no tempo de envelhecimento para amostras de vinho tipo “sherry”, submetidas a radiação com raios ultra-violeta e infra-vermelho.

Um processo para obtenção de bebidas alcoólicas com características de envelhecidas em curto período de tempo também foi testado. Este processo empregava vibração ultra-sônica, com frequência de 8 a 14kHz e amplitude de 0,5 a 10mm, à temperatura de 20 a 75°C. As bebidas analisadas foram sakê, cerveja, vinho e uísque⁸⁰.

Para os vinhos coreanos produzidos pela fermentação de arroz e farinha de trigo e consumidos usualmente sem esterilização, uma dose de 2,4kGy associada a um aquecimento a 70°C por 10 minutos, produziu estabilidade a 33°C por 10 dias, não alterando as características sensoriais⁹².

Na China, a irradiação de bebidas foi utilizada em vinho de batata doce para melhorar o seu sabor²³.

Nos Países Baixos, foram usadas doses de até 7kGy para a descontaminação do malte, em cervejas²³.

Segundo GUOZH & XIAOLING³², irradiando-se vinho de tâmara com doses de 1,5 à 6,0kGy, tem-se a total eliminação de germes e bolores.

Na Hungria, vinhos secos inoculados com 10^4 leveduras por mL, foram irradiados com 6,0kGy onde, esta dose foi insuficiente para obtenção da estabilidade microbiana, porém, uma dose de 2,0kGy, já foi suficiente para conduzir alterações no aroma e sabor⁹².

No processo de envelhecimento para as bebidas destiladas o aperfeiçoamento do aroma está associado com a extração de material do tonel de carvalho. Irradiação de lascas de madeira de carvalho facilita a extração do “flavour”, melhorando o aroma da bebida destilada. A irradiação da bebida destilada com 0,1kGy produziu um aroma equivalente aquele obtido com três anos de envelhecimento normal. Doses maiores causaram prejuízo ao aroma⁹².

BREGVADZE & SHIKHASHVILI¹³ apud SILVA JÚNIOR⁸¹ pesquisaram a influência da radiação gama no envelhecimento de “brandies”, utilizando amostras recém-destiladas, submetidas aos seguintes tratamentos: 1) mantida em contato com raspas de carvalho, por 25 dias; 2) colocada em contato com raspas de carvalho submetida à radiação gama (200kGy e 1000kGy) durante 12 dias e; 3) armazenada em barris por 3 anos. Estes pesquisadores concluíram que o processo de envelhecimento é bem mais rápido quando se utiliza radiação gama, ocupando posição intermediária entre os casos 1 e 3.

DZHAPOLADYAN et al.²⁷ apud SILVA JÚNIOR⁸¹ verificaram um método de produção de agentes que aceleram o envelhecimento de “brandies”, obtidos por radiação gama (500 a 7500kGy) em carvalho.

PETROSYAN et al.⁶⁹ apud SILVA JÚNIOR⁸¹ estudaram um tratamento com raios ultra-violeta, em barris de carvalho e obtiveram resultados que indicam modificação do barril. Após tratamento com água quente e fria e secagem, a madeira foi submetida a radiação ultra-violeta por 80-100 horas e, posteriormente, colocada em contato com o destilado. Os resultados mostraram que a madeira irradiada apresentou-se mais ativa no

envelhecimento de destilados, fato comprovado pelo aumento da concentração de radicais livres, maior intensidade nas reações oxidativas, oxidação mais rápida da lignina, intensiva desidratação de pentoses e formação de peróxidos, polifenóis e outros compostos.

DZHANPOLADYAN & PETROSYAN²⁶ apud SILVA JÚNIOR⁸¹ também investigaram o efeito da radiação ultra-violeta nas bordas e na parte interna do barril de carvalho no envelhecimento de “brandy”, tendo observado em ambos os casos, a presença de compostos voláteis, como, polifenóis, peróxidos orgânicos, furfural, álcoois superiores, aldeídos e acetais, importantes para o “flavour” de bebidas destiladas. Estes pesquisadores sugeriram que o envelhecimento no mínimo de 2-5 anos pode ser substituído por 50 horas de radiação ultra-violeta, sob condições próprias de umidade e em presença de ar.

A irradiação do carvalho com raios ultra-violeta com lâmpadas de mercúrio, por 10 a 50 horas, promoveu a formação de compostos relacionados com o “flavour” de “brandies”. Verificou-se também que o tratamento afetou a solubilidade de taninos, lignina, sacarídeos e aminoácidos²⁷.

No Brasil, alguns estudos sugerem que a aguardente de cana-de-açúcar, contida em tonel irradiado, tem a sua cor melhorada e pH diminuído⁸¹.

2.3 Aguardente de cana-de-açúcar

2.3.1 Definição

A aguardente de cana-de-açúcar, caninha ou cachaça é uma bebida de graduação alcoólica de 38 a 54% em volume, a 20°C, obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.), ou pela destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar, podendo ser adicionado de sacarose até 6g/L, para correção, porém, se contiver mais de 6g e até o limite máximo de 30g/L, o produto deverá ter em sua denominação a expressão “adoçada”.

A designação “cachaça”, muito comum no jargão popular, agora também é, oficialmente, sinônimo de aguardente de cana-de-açúcar. Até o ano de 1997, o termo

cachaça era usado para designar bebida alcoólica de característica semelhante à aguardente de cana-de-açúcar, mas obtida pela destilação do mosto fermentado de melaço, resultante da produção de açúcar⁹.

A aguardente de cana-de-açúcar é obtida através da fermentação do caldo extraído pela moagem da cana-de-açúcar. Após a fermentação, o caldo, que então recebe a designação de “vinho”, é destilado em alambiques que podem ser de vários materiais e tipos, sendo assim obtida a aguardente de cana-de-açúcar. Após a destilação e antes de ser comercializada, a aguardente pode passar por um período de envelhecimento em recipiente de madeira, o que melhora as suas características sensoriais^{11, 46}.

O produto denominado “aguardente envelhecida” ou “caninha envelhecida” deve conter no mínimo 50% de destilado alcoólico simples envelhecido de cana, por no mínimo um ano, podendo ter adição de caramelo para correção da cor⁹.

2.3.2 A indústria da aguardente de cana-de-açúcar

A indústria de aguardente de cana-de-açúcar é uma das mais antigas do Brasil. Intimamente ligada à agroindústria do açúcar, a origem da bebida perde-se no tempo, no início da colonização portuguesa nas Ilhas de Cabo Verde e no Brasil. Nos tempos coloniais, a aguardente era produzida nas fazendas em pequenos engenhos, atualmente, as destilarias se acham espalhadas por toda parte⁷¹.

A aguardente de cana-de-açúcar, constitui um item importante da indústria de bebidas no Brasil, por ser a cana-de-açúcar, um dos principais produtos agrícolas do país, a matéria-prima desta bebida. O consumo de aguardente no Brasil é um hábito amplamente difundido, sendo aproximadamente 20 vezes maior que o de qualquer outra bebida destilada⁶⁷. Estima-se uma produção anual média da ordem de 1,3 bilhões de litros, arrecadando 76,5 milhões de reais¹². Sua exportação tem aumentado nos últimos anos, acarretando numa crescente preocupação com a qualidade sensorial desse produto⁵⁴.

2.3.3 Qualidade da aguardente de cana-de-açúcar

Qualidade é o conjunto de características que diferenciam as unidades individuais de um produto e que tem importância na determinação do grau de aceitabilidade daquela unidade pelo comprador/consumidor. Entretanto, sob o aspecto operacional e em sentido amplo, a qualidade consiste em um grupo de especificações dentro de determinados limites ou tolerâncias que devem ser atingidos¹⁵. Esta qualidade, no caso de aguardente, pode ser verificada por meio de análises físico-químicas e de análises sensoriais⁵⁴.

Admite-se que uma aguardente é aceitável ao consumo como bebida, quando esta encontra-se dentro dos padrões estabelecidos pela Legislação Federal de responsabilidade do Ministério da Agricultura e Abastecimento⁹.

Os limites toleráveis referem-se a ocorrência de: acidez volátil em ácido acético no máximo 0,150g; aldeído acético no máximo 0,030g; ésteres em acetato de etila no máximo 0,200g; furfural no máximo 0,005g; álcool superior no máximo 0,300g e compostos secundários no mínimo 0,200g e no máximo 0,650g, tendo todos os valores sido estabelecidos em grama/100mL de aguardente. A bebida deve conter, também, teor alcoólico entre 38 a 54% vol./vol., possuir no máximo 5mg de cobre/L e 0,25mL de álcool metílico/ 100mL de aguardente⁹.

Para se avaliar aqueles limites é necessário proceder as seguintes análises⁶³:

- análise do teor de açúcar na matéria prima;
- análise do teor de sólidos solúveis;
- rendimento;
- acidez do mosto;
- densidade da aguardente;
- graduação alcoólica da aguardente, em volume;
- acidez total;
- acidez fixa;
- acidez volátil;
- teores de ésteres;
- teores de aldeídos;

- teores de furfural;
- teores de álcoois superiores;
- teores de açúcares em aguardente;
- teor de metanol e
- teor de cobre.

O maior desafio para tecnologia de bebidas é a definição do produto final, pois o conhecimento das substâncias responsáveis pelo “flavour” e por outras características das bebidas está longe de ser elucidado; tais substâncias encontram-se em quantidades mínimas, dificultando seu isolamento, caracterização e quantificação e sem o conhecimento de tais substâncias torna-se difícil modificar as características ou controlar a qualidade do produto^{19,30}.

Dentro de cada categoria de produto, há uma ampla variação de “flavour”, causada por: tipo de matéria prima e suas proporções; método de preparação; condições de fermentação; processo de destilação; técnicas de maturação e misturas (“blendings”)^{35, 68, 88}.

Estudos comparativos qualitativos e quantitativos de substâncias em diferentes bebidas alcoólicas mostram que, embora alguns compostos sejam peculiares de uma bebida particular ou tipo de bebida, em geral, os compostos que são responsáveis pelo “flavour” ou “bouquet” em bebidas são bastantes similares, independente da natureza da mesma^{66, 88}.

As diferentes bebidas podem ser prontamente distinguidas sensorialmente, os métodos analíticos não revelam grande diferença qualitativa e a maior diferença parece ser a concentração das substâncias aromáticas nas diferentes bebidas⁸⁹. Porém, a contribuição de um composto ao aroma total apresentado é difícil prever a partir da concentração presente, devido à complicadas interações de odor, em especial a alteração do limiar sensorial em presença de etanol⁹⁶. O problema se torna mais complexo em virtude de alguns compostos apresentarem um baixíssimo limiar sensorial, de difícil determinação quantitativa, fazendo com que a taxação acurada de sua contribuição ao aroma final da bebida seja praticamente impossível⁹⁴.

A origem metabólica das substâncias aromáticas presentes nas bebidas alcoólicas, tem sido objeto de estudos intensivos por muitos anos. Alguns compostos sensorialmente importantes estão presentes no extrato da matéria prima usada na manufatura da bebida, que podem permanecer inalterados durante a fermentação, outros compostos do extrato podem ser modificados quimicamente pela levedura ou durante a destilação, originando compostos que influenciam no “flavour” do produto. Os compostos responsáveis pelo “flavour” das bebidas são constituídos principalmente por álcoois, ácidos graxos e ésteres denominados componentes não álcoois (não-etanol)² ou ainda congêneres, no caso de bebida fermento-destilada^{68, 70, 72, 75, 96}.

2.3.4 Principais componentes do “flavour” das bebidas

2.3.4.1 Álcoois superiores

Nas bebidas destiladas, os álcoois superiores são o maior grupo entre os componentes de aroma, sob o aspecto quantitativo, sendo que em média, o rum contém 0,6g/L, o uísque escocês 1g/L e o conhaque 1,5g/L⁸⁸. Esses álcoois, denominados também de óleo fúsel tem um efeito significativo sobre as características sensoriais das bebidas. O n-propanol, o isobutanol e o amílico são importantes componentes do uísque e vinhos, porém, altas concentrações desses, podem conferir odor desagradável à bebida, sendo sugerido o limite de óleo fúsel entre 60 e 120 g/L à 50% v/v de álcool¹⁰¹.

O álcool isoamílico é o principal álcool sintetizado durante a fermentação e dependendo da natureza da bebida pode perfazer 40-70% do total de óleo fúsel³³.

Os álcoois superiores são subproduto de síntese de aminoácidos e proteínas nas leveduras, opostamente aos ésteres, a síntese de álcoois superiores é estimulada por oxigênio, e sua síntese está relacionada linearmente ao crescimento da levedura. Os álcoois superiores são também formados como produtos secundários do metabolismo de carboidratos³.

Os fatores que influenciam os níveis de álcoois superiores durante a fermentação são: a matéria prima, a linhagem da levedura, o pH do meio de fermentação, a

concentração inicial do inóculo, a temperatura de fermentação, a aeração, a matéria suspensa, a quantidade e a natureza dos nutrientes presentes no mosto e a presença de microorganismos contaminantes^{31, 33, 34, 52, 56, 58, 62, 77, 81}.

A destilação é outra operação no processamento de destilados a qual pode controlar a concentração de álcoois superiores¹⁹.

Os álcoois superiores conferem corpo à bebida, além de alguns esterificarem durante o envelhecimento e seus ésteres são aromaticamente mais agradáveis⁶⁵.

Segundo LIMA⁴⁵, a aguardente de cana-de-açúcar fabricada em alambique, quase sempre sem retificadores, conseqüentemente sem separação do óleo fúsel, apresenta uma riqueza em óleo fúsel muito elevada, parecendo ser um fator de qualidade das aguardentes.

AMERINE et al.² sugerem que álcoois superiores podem não ser apenas importantes devido ao seu odor característico, mas também devido sua ação solvente sobre outras substâncias aromáticas, interferindo no grau de volatilidade.

ZEE et al.¹⁰¹ através da comparação das composições de bebidas provenientes de seis variedades de uva e suas correlações com a qualidade sensorial, verificaram que a qualidade sensorial era diretamente proporcional a concentração de álcoois superiores e inversamente proporcional aos teores de n-propanol.

2.3.4.2 Ésteres

Os ésteres são numericamente o maior grupo de componentes do aroma das bebidas destiladas, seus limiares sensoriais são muito baixos e conferem “flavours” característicos, até mesmo quando presentes em baixa concentração, porém a composição qualitativa dos ésteres é altamente similar em todas as bebidas alcoólicas³⁶.

Há vários fatores que influenciam a concentração de ésteres no vinho, como: nível de oxigênio, temperatura, pH de fermentação e linhagem da levedura^{40, 65, 73}.

Os ésteres, de modo geral são desejáveis, pois favorecem o aroma da aguardente, sendo oriundos da fermentação, destilação e envelhecimento^{2, 82}.

O aroma dos ésteres é mais acentuado quando o álcool que os compõem possui baixo peso molecular (por exemplo, o álcool etílico). Além disso, cada éster tem aroma peculiar. Os acetatos de etila e de butila apresentam aroma frutado, o acetato de isoamila e butirato de amila tem aroma de banana, enquanto os acetatos de álcoois maiores tem aroma cítrico, porém, menos pungente que os ésteres de álcoois menores⁵². LLISTÓ et al.⁴⁷ verificaram a presença de acetato de butila, acetato de etila, butirato de etila e acetato de isoamila em 11 marcas de aguardente de cana. MURTA et al.⁵⁹ encontraram etanoatos de metila, etila e de isopentila em aguardentes comerciais.

2.3.4.3 Ácidos orgânicos

Os ácidos orgânicos voláteis são os mais comuns em bebidas destiladas, sendo o ácido acético o mais abundante⁷⁷. Os ácidos alifáticos de cadeia não ramificada e seus ésteres de etila constituem o segundo grupo mais abundante de componentes não-álcoois encontrados em bebidas destiladas³⁵.

Os ácidos orgânicos voláteis contribuem para o “flavour” das bebidas destiladas, devido ao seu “flavour” característico, pois, são capazes de aumentar a acidez, apenas em pouca extensão. A concentração de ácido acético varia amplamente em diferentes bebidas destiladas, porém, na maioria dos casos corresponde de 60 a 95% da acidez total⁶⁵.

NÓBREGA & SILVA⁶² analisando a acidez volátil em aguardentes de cana comerciais, incluindo aguardentes representativas dos três principais estados produtores (SP, MG e CE), verificou que o valor máximo de acidez volátil permitido pela Legislação Brasileira (0,150g/100mL de álcool anidro) é bem superior aos valores médios verificados para todas as aguardentes analisadas, portanto, o padrão estabelecido para acidez volátil não está em sintonia com processos de fabricação e, em última análise permite que se ponha no mercado um produto excessivamente ácido.

2.3.4.4 Compostos carbonílicos

Os compostos carbonílicos são uns dos principais componentes responsáveis pelo “flavour” das bebidas, particularmente os aldeídos, pois um grande número desses apresentam baixo valor de limiar sensorial^{1, 77}.

A maioria dos aldeídos em bebidas alcoólicas são formados durante a fermentação, sendo produtos intermediários da rota biossintética de álcoois superiores formados por descarboxilação de α -cetoácidos pelo piruvato descarboxilase⁸⁹.

O acetaldeído é o composto predominante em bebidas destiladas, representando 90% da concentração total dos compostos carbonílicos em uísque e rum⁶⁵. O acetaldeído é importante para a composição do aroma das bebidas, devido ao seu baixo limiar sensorial, sendo formado durante a destilação por oxidação do álcool etílico².

A diacetildiona e em menor escala a 2,3-pentadiona são importantes compostos na composição das características sensoriais das bebidas destiladas^{30, 77, 97}.

2.3.4.5 Compostos sulfurados

Os compostos sulfurados possuem baixo limiar sensorial, assim apresentam efeito marcante sobre o aroma, cuja ocorrência é de primária importância na avaliação sensorial.

Já foram identificados vários compostos em bebidas destiladas, incluindo dietilsulfeto, dimetil-dissulfeto e etil-metil-sulfeto. Foi demonstrado que os compostos sulfurados são produtos da autólise de aminoácidos sulfurados da fração protéica das leveduras durante a fermentação, onde a volatilidade dos compostos sulfurados assegura que eles sejam largamente eliminados dos mostos por arraste de CO₂, porém na fase secundária da fermentação a eliminação ocorre mais lentamente⁸⁹.

As leveduras exibem uma considerável variação na habilidade de formar sulfeto de hidrogênio durante a fermentação²⁵ e o seu controle na manufatura de bebidas alcoólicas é altamente importante, pois o sulfeto de hidrogênio (H₂S) e os compostos formados a partir

dele podem ser produzidos em quantidades que depreciam o produto, embora nas bebidas destiladas sejam de menor importância, pois a maioria é removida durante a destilação⁹³. O sulfeto de hidrogênio pode reagir com o etanol durante a destilação produzindo etanoditiol, que pode ser prontamente oxidado por O₂ atmosférico, a dietil-dissulfeto, composto de odor altamente desagradável⁵⁵.

2.3.5 A maturação da aguardente de cana-de-açúcar

Tem se observado melhora sensível do aroma e sabor em aguardente de cana-de-açúcar submetida ao armazenamento prolongado, tornando esta “redonda”, “lisa” e “suave”. A maturação é conseguida através do seu envelhecimento em recipientes adequados e em condições próprias de armazenamento, principalmente com relação à temperatura e à umidade. Pouco ou nada se sabe sobre as modificações que ocorrem na aguardente de cana-de-açúcar durante a maturação. Entretanto, estudos razoavelmente detalhados foram conduzidos com uísque, conhaque e rum podendo nos dar uma orientação bastante precisa quanto às possíveis modificações químicas, físicas e sensoriais da aguardente de cana-de-açúcar durante o envelhecimento, devido ao comportamento similar ao uísque mostrado por conhaque e rum⁸¹.

O desenvolvimento do aroma e sabor durante a maturação é resultante de uma série de transformações lentas e relativamente independentes que somadas dão origem às propriedades características de cada bebida após alguns anos de envelhecimento⁶¹.

Algumas características da maturação são conhecidas:

- O período de maturação varia de alguns anos a mais de 10 anos;
- As características sensoriais (sabor e aroma) do produto maduro são bem diferentes do produto recém-destilado;
- Ocorre perda de etanol e água através da porosidade da madeira;
- A qualidade varia entre tonéis individuais porque a velocidade da maturação é afetada pelo teor alcoólico e tipo de bebida, tamanho, natureza e tratamento prévio dado aos tonéis, bem como a temperatura e umidade do ambiente⁶¹.

O mecanismo da maturação não está completamente esclarecido e não há ainda índice químico ou físico confiável que indique o progresso da maturação⁶¹.

Segundo NISHIMURA & MATSUYAMA⁶¹ as mudanças que podem ocorrer nos compostos durante a maturação são dos seguintes tipos:

- Extração direta dos componentes da madeira;
- Decomposição das macromoléculas que formam a estrutura da madeira, como lignina, celulose e hemicelulose, seguida de migração ao produto por eluição;
- Reações dos componentes da madeira com destilado;
- Reações envolvendo apenas os componentes extraídos da madeira;
- Reações envolvendo apenas os componentes do destilado;
- Evaporação dos componentes voláteis através da madeira;
- Formação de complexo molecular estável com álcool e água.

2.3.6 Qualidade do recipiente de envelhecimento

A qualidade do recipiente pode ser estabelecida de duas maneiras: (1) como bom recipiente, ou seja, feito da madeira boa, sadia, aduelas bem rejuntadas e sem vazamento, e (2) como possuidora de capacidade de conferir boa qualidade sensorial ao produto maturado⁹⁵.

O recipiente afeta as características sensoriais do destilado: (1) de forma subtrativa, removendo algumas substâncias por meio de evaporação, adsorção ou interação com o material usado no recipiente; (2) de forma aditiva, incorporando algumas substâncias constituintes do recipiente no produto e, (3) de forma indireta (interativa) onde o produto liberado do recipiente reage oxidativamente com o destilado para dar o sabor agradável ao produto⁹⁵.

As espécies botânicas da madeira usadas para fabricação de barris ou tonéis são: carvalho branco (*Quercus alba*) usado nos Estados Unidos e na Europa e carvalho espanhol (*Quercus sessilis* ou *Quercus rubor*) usado somente na Europa. Além do *Q. alba* que é a melhor e corresponde a cerca de 45% dos recipientes, outras espécies similares são

usadas nos Estados Unidos, como: *Q. prinus*, *Q. bicolor*, *Q. muehlenbergii*, *Q. stellata*, *Q. macrocarpa*, *Q. lyrata*, *Q. durandii*, todas pertencentes ao grupo do carvalho branco⁸⁴.

No Brasil, DIAS et al.²², estudaram a concentração de alguns taninos e compostos fenólicos através de cromatografia líquida de alta eficiência em aguardente de cana estocada por 6 meses em barris de 20L, das madeiras brasileiras amburana -*Amburana cearensis* (Fr. All.) A . C. Smith; bálsamo - *Myroxylon peruiferum* L. F.; jequitibá - *Cariniana estrellensis* (Raddi) Kuntze; jatobá - *Hymenae spp* e ipê - *Tabebuia spp* e carvalho europeu - *Quercus* sp. Constatou-se que cada madeira introduziu predominantemente compostos fenólicos específicos na bebida: ácidos elágico e vanílico, o carvalho; ácido vanílico e sinapaldeído, a amburana; vanilina e ácido elágico, o bálsamo; ácido gálico, o jequitibá; coniferaldeído, o jatobá e ácidos siringico e vanílico e coniferaldeído, o ipê.

Além das diferenças na espécie botânica, diferentes tratamentos dados ao recipiente (barril ou tonel), como por exemplo, hidrólise, etanólise e pirólise anaeróbicos, podem influenciar na obtenção das características adequadas de extração, adsorção e interação durante a maturação²².

Segundo DIAS et al.²², outros fatores, como a idade e o número de vezes que o barril de carvalho foi utilizado, podem também influenciar na extração e oxidação dos aldeídos e ácidos fenólicos ocorrendo diminuição gradativa em suas concentrações.

2.4 Cromatografia gasosa

2.4.1 Definição

A cromatografia gasosa foi introduzida por James e Martin em 1952. O princípio básico de operação da cromatografia gasosa, envolve a volatilização da amostra num local de entrada aquecido (injetor), a separação dos componentes da mistura numa coluna especialmente preparada e a detecção de cada componente por um detector. Nesta técnica cromatográfica, a fase móvel é um gás quimicamente inerte, chamado de gás de arraste, e a fase estacionária pode ser apenas um sólido, ou sólido impregnado com um líquido pouco volátil. Assim, dependendo da fase estacionária utilizada, a cromatografia gasosa pode classificar-se em: cromatografia gás-sólido e cromatografia gás-líquido⁷.

A cromatografia gás-sólido é definida por uma fase estacionária com um sólido adsorvente ou com uma capacidade de adsorção e uma fase móvel gasosa. Já a cromatografia gás-líquido é definida por uma fase estacionária com um líquido de elevado ponto de ebulição sobre um suporte sólido e uma fase móvel gasosa⁷.

O processo de cromatografia pode-se apresentar sob quatro técnicas: análise frontal, análise por deslocamento, eluição e análise por gradiente de temperatura⁶⁰.

A análise frontal é uma técnica onde a mistura dos componentes da amostra são diluídos em gás e passam pela coluna saindo em ordem crescente de afinidade relativa com a fase estacionária⁶⁰.

Análise por deslocamento é uma técnica onde o gás de arraste é saturado com a substância de maior afinidade, sendo que os diversos constituintes da amostra são gradualmente deslocados e transportados pelo gás emergindo da coluna pela ordem crescente das afinidades para com a fase estacionária⁶⁰.

Eluição é uma técnica onde o gás é misturado com amostra (líquida ou gasosa) e arrastado ou transportado através da coluna, onde se dá a separação dos componentes através do coeficiente de partilha entre a fase móvel (gás) e a fase estacionária⁶⁰.

Análise por gradiente de temperatura consiste numa técnica onde a amostra é continuamente passada através da coluna, a qual está envolvida por um campo térmico com variações de temperaturas⁶⁰.

2.4.2 Aplicações

A cromatografia gasosa é, atualmente, uma das técnicas de maior uso. É utilizada para a separação e quantificação de produtos diversos, podendo, também ser usada como técnica de identificação, em casos especiais, principalmente quando acoplada a outros aparelhos, como um espectrômetro de massa. Os recentes avanços na área de utilização de colunas capilares, faz da cromatografia gasosa uma técnica altamente atrativa⁶.

Assim, a cromatografia gasosa está sendo usada nas mais diversas áreas, como na análise ambiental, nas indústrias químicas, farmacêuticas e de cosméticos, na análise de alimentos e produtos petroquímicos, na área médica, em pesquisas químicas e bioquímicas⁶.

Na análise ambiental pode se citar, como exemplo, a utilização da cromatografia gasosa no controle da poluição de ar, água, solos, etc. Exemplos interessantes estão ligados a análise de resíduos de pesticidas, herbicidas e fungicidas nos diferentes meios, como: alimentos, solo, ar, água, vísceras e tecidos animais. Através desta técnica pode-se determinar: hidrocarbonetos, CO, aldeídos, cetonas, SO₂, H₂S, álquil-Pb e gases resultantes da combustão de motores à explosão⁶.

As indústrias químicas e farmacêuticas podem utilizar a cromatografia gasosa no controle de qualidade, na pesquisa de novos produtos, desde a análise da matéria prima até a análise do produto acabado⁶.

Na indústria alimentícia pode-se usar a cromatografia gasosa para a análise de alguns constituintes de alimentos, como lipídeos e carboidratos. Esta técnica pode ser empregada em vários tipos de alimentos na determinação de algum tipo de adulteração, contaminação e decomposição, como: óleos vegetais, banha, leite e produtos lácteos, bebidas alcoólicas destiladas e fermentadas, entre outros. Em alguns casos com técnicas

adequadas de concentração da amostra, podem ser detectados constituintes alimentícios a níveis de traços, como por exemplo, esteróides e vitaminas⁶.

A área médica também encontra na cromatografia gasosa uma ferramenta poderosa, tanto no estudo de substâncias endógenas, como no controle terapêutico de certas drogas, ou em caso de intoxicações. Através desta técnica pode-se determinar: aminoácidos, carboidratos, CO₂ e O₂ em sangue, ácidos graxos e derivados, triglicerídeos, esteróides e barbitúricos⁶.

2.4.3 Vantagens e limitações

A cromatografia gasosa é o mais versátil e seletivo dos métodos para análise de gases. Os componentes da amostra são separados em uma coluna analítica e detectados individualmente. Vários componentes podem ser monitorados de uma só vez, ou um componente pode ser medido numa mistura contendo outros componentes similares. Sua principal vantagem é a seletividade. A simplicidade, a grande sensibilidade (detecção de ppm até ppb) e a pequena quantidade de amostra utilizada (µL), são também vantagens desta técnica⁵⁶.

As limitações encontradas são: o tempo de análise muito lento para algumas aplicações e utilização somente em amostras voláteis ou que possam se tornar voláteis por derivação e que não sofram decomposição com a volatilização⁵⁶.

2.4.4 Componentes do cromatógrafo

Basicamente um cromatógrafo é constituído por: cilindro de gás de arraste, controlador de vazão e regulador de pressão do gás de arraste, injetor, coluna, detector e registrador.

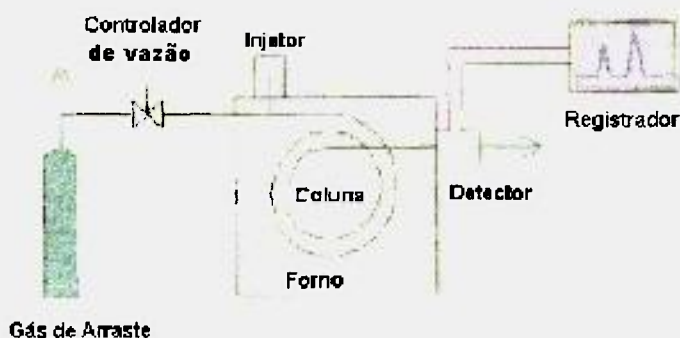


Figura 1. Esquema de um cromatógrafo à gás.

2.4.4.1 Gás de arraste

O gás de arraste que é empregado na cromatografia em fase gasosa necessita ser, acima de tudo inerte em relação à fase estacionária e à amostra analisada. A escolha deste gás está diretamente relacionado com o tipo de análise que será desenvolvida. Outros fatores influenciam nesta escolha, tais como, sensibilidade do sistema de detecção, tempo de análise, pureza, segurança e um dos mais importantes, o seu custo. Sendo assim, os gases mais empregados na cromatografia em fase gasosa são hélio, hidrogênio, argônio e nitrogênio⁷.

2.4.4.2 Controlador de vazão e regulador de pressão

A vazão do gás de arraste deve ser constante durante a análise, para que haja reprodutibilidade nos tempos de retenção. A análise quantitativa também é afetada por variações de vazão, devido a mudanças nas áreas dos picos. As válvulas dos cilindros de gás servem como reguladores de pressão. Quando a temperatura da coluna é mantida constante durante toda a análise, a pressão também permanece constante e neste caso uma válvula de agulha serve para manter a vazão constante. Com a programação de temperatura durante a análise, a pressão de entrada é constante, mas a vazão diminui a medida que a temperatura da coluna é aumentada. Assim, há necessidade de controladores diferenciais para mantê-la constante durante toda análise⁷.

2.4.4.3 Injetor

O injetor é uma câmara por onde um pequeno volume de amostra é introduzido com o auxílio de uma microseringa e por onde é feita uma mistura com gás de arraste. Este é aquecido a temperaturas altas suficientemente para que haja uma vaporização instantânea da amostra, mas não excessiva para que não ocorra decomposição. A quantidade de amostra injetada não deve ultrapassar a capacidade da coluna, determinada pela fase estacionária. Deve também ser reprodutível para tornar possível a análise quantitativa. A eficiência de uma coluna é influenciada pelo volume de amostra injetada, uma diminuição no volume da amostra injetada provoca um aumento na eficiência da coluna⁷.

Amostra líquidas, gasosas e sólidas (dissolvidas em uma porção de solvente) podem ser analisadas, desde que a pressão de vapor destes materiais seja elevada para permitir uma vaporização imediata no injetor⁷.

2.4.4.4 Coluna

A parte mais importante do sistema de cromatografia está na escolha da coluna, pois, esta é a principal responsável pela separação dos componentes de um material⁶.

Na cromatografia em fase gasosa as colunas podem ser dos seguintes tipos:⁶

- Coluna empacotada: é um tubo longo, contendo a fase estacionária. Este tubo pode ser de cobre, aço inox, alumínio, vidro, sílica fundida, teflon, etc. O formato da coluna varia de acordo com o aparelho. Geralmente são espirais para poder ocupar um menor espaço. O comprimento da coluna assim como o diâmetro dependerão do propósito da análise.

- Coluna capilar: consiste em um capilar muito fino, com diâmetro na ordem de 0,25 a 0,75mm e com comprimento que varia de 25 a 100m. O material de construção desta coluna é sílica fundida revestida com poliamida, altamente inerte, pura e flexível. São disponíveis vários tipos de colunas capilares, como: (1) as colunas capilares com parede recoberta (WCOT), onde a parede interna do capilar está recoberta com um filme da fase estacionária (sem suporte) e (2) colunas capilares com suporte recoberto (SCOT), onde a parede interna do capilar está recoberta com uma camada de um adsorvente (suporte) recoberto com a fase estacionária líquida. Se a parede for recoberta apenas com uma camada do adsorvente, que neste caso é a própria fase estacionária, tem-se (3) colunas capilares porosas (PLOT). Atualmente, tem-se usado (4) colunas com fase estacionária quimicamente ligadas às paredes do tubo (WBOTT), permitindo assim, uma maior volatilização com o aumento da temperatura⁶.

Um efeito que deve-se considerar na separação de uma mistura em fase gasosa é a temperatura da coluna, pois aumento na temperatura da coluna implica em uma diminuição no tempo de análise e na separação de uma mistura¹⁷.

Esta temperatura de análise pode ser constante (isotérmica) ou programada. Quando são observados os pontos de ebulição diferentes na mistura, pode-se programar a temperatura na coluna para que haja uma separação mais eficiente. A temperatura do forno aonde se localiza a coluna do cromatógrafo à gás é usualmente programada para ser aumentada de 4-20°C por minuto de forma que esse aquecimento maior e mais forte proporcione uma retenção satisfatória dos componentes¹⁷.

2.4.4.5 Detector

O detector é um dispositivo que transforma num sinal elétrico adequado a variação da composição do gás de arraste ao sair da coluna cromatográfica. Este indica a presença de um componente de uma mistura como a sua quantidade que elue na coluna, sendo que o sinal detectado é diretamente proporcional ao teor de cada componente presente no material⁷.

O tipo de detector deve atender algumas características importantes. Na prática nem todas essas características podem ser atendidas, então escolhe-se o detector de acordo com a análise a ser realizada. Essas características são:⁷

- Seletividade: o detector pode responder a todos os compostos, geralmente medindo a variação da composição do gás de arraste que sai da coluna, e nesse caso, é dito de resposta universal (detector de ionização de chama). Detector seletivo responde apenas a uma classe de compostos, e é mais sensível que o universal (detector termoiônico). Além desses dois tipos de detectores, existem também os específicos, que respondem a um (ou poucos) elemento(s), independente dos compostos que contêm esse(s) elemento(s). A escolha do detector, na prática, dependerá das finalidades da análise, dando-se preferência a uma maior seletividade.

- Sensibilidade: o detector pode ser sensível à concentração do composto no gás eluente, e neste caso, a sensibilidade é expressa em unidades de concentração (mole/L), ou pode ser sensível ao fluxo de massa, que dependerá da velocidade de entrada das moléculas da amostra no detector; esta sensibilidade é expressa em quantidade de massa por unidade de tempo (g/s).

- Ruído: é representado pelas deflexões da linha de base devido a efeitos eletrônicos. O sinal elétrico amplificado que sai do detector, aumenta também o ruído.

- Quantidade mínima detectável: alguns detectores conseguem detectar quantidades de uma substância na faixa de picogramas (10^{-12} g) ou menos, enquanto que os outros apenas 10^{-8} g. O nível de ruído do detector determina esta quantidade mínima detectável, definida como quantidade de amostra que gera uma resposta duas vezes maior que o nível

de ruído. A quantidade mínima detectável é dependente de parâmetros relacionados com a coluna, e pode ser usada para comparar detectores quanto a sua resposta quantitativa.

- Faixa linear: uma análise quantitativa depende da relação entre a concentração e resposta do detector, ou seja, intensidade do sinal gerado por uma determinada quantidade de amostra. Faixa linear é definida como a relação entre a maior e menor concentração da amostra, onde a resposta do detector é linear. O detector deve responder de maneira linear a uma grande faixa de concentração da substância presente na amostra⁷.

- Outras características: o detector deve ser, quando possível, insensível a alterações de vazão e de temperatura, e também deve ser resistente às condições de trabalho.

O detector pode ser classificado como integral ou diferencial. O detector integral, também é chamado de cumulativo, responde à massa total do componente em uma zona eluída. Quando o gás de arraste passa pelo detector gera uma linha de base, uma substância da amostra ao ser eluída, gera uma subida da linha de base, cuja altura é proporcional a sua concentração, a eluição de uma nova substância gera uma nova subida da linha de base. O detector diferencial ou instantâneo é mais usado em cromatografia gasosa; responde de maneira proporcional à concentração ou ao fluxo de massa da substância eluída, gerando picos, cuja área é proporcional à concentração⁶.

Os detectores podem ser os mais diversos, como:

- Detector de Ionização de Chama (DIC)^{16,18}

Baseia-se na queima das substâncias formando CO_2 e H_2O e íons, que são recolhidos por um par de eletrodos polarizados, produzindo uma corrente que, depois, é amplificada e transmitida para o registrador.

Neste tipo de detector a condutividade elétrica de um gás é diretamente proporcional à concentração das partículas com carga dentro do gás. O gás de arraste proveniente da coluna (H_2 ou N_2) é queimado em presença de ar e hidrogênio. A chama produzida encontra-se em um campo elétrico alimentado com uma fonte de corrente contínua de 200 a 300V. Quando o gás de arraste puro passa pela chama fluirá uma

corrente muito pequena. Durante a combustão de compostos orgânicos contendo H, formam-se radicais livres que são ionizados pelo campo elétrico, com isso aumentando a corrente que passa entre os eletrodos. Este aumento de corrente gera um sinal elétrico que é amplificado e registrado como um pico.

Este detector é altamente sensível a compostos orgânicos (exceção: ácido fórmico e formaldeído). Compostos orgânicos contendo halogênios são detectados com menor sensibilidade. Já compostos inorgânicos não são detectados (H_2O e CS_2).

O detector de ionização de chama apresenta a mais larga faixa linear conhecida (10^7), sendo um dos sistemas de detecção de compostos orgânicos mais empregados em cromatografia gasosa.

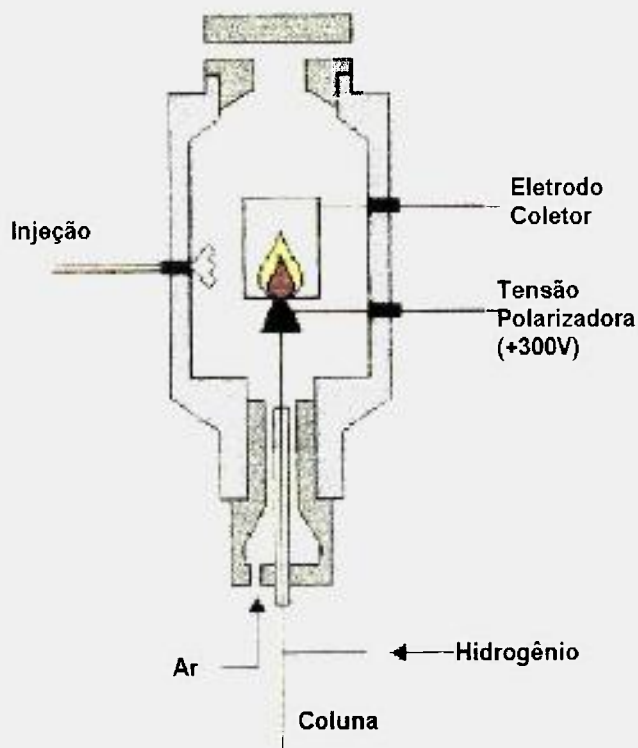


Figura 2. Esquema de um detector de ionização de chama.

- Detector de Condutividade Térmica (DCT)¹⁸

Consiste num detector formado por um bloco metálico contendo quatro câmaras, cada uma contém um filamento aquecido e através das quais o gás de arraste passa. Estes quatro filamentos estão associados como uma ponte Wheatstone e as câmaras estão associadas de duas em duas. Enquanto o gás de arraste passa, a ponte Wheatstone encontra-se equilibrada. Quando passa o analito com o gás de arraste, a condutividade térmica é alterada, diminuindo a referência inicial do filamento, provocando um desequilíbrio da ponte e produzindo uma diferença de potencial que pode ser medida e registrada.

- Detector de Captura Eletrônica (DCE)¹⁶

É constituído por uma câmara de ionização, na qual o gás de arraste é ionizado por ação de uma fonte de emissão β , que produz elétrons de baixa energia no processo de colisão. Estes elétrons são recolhidos por um ânodo, que produz uma corrente que pode ser medida e amplificada. Quando um composto eletrofílico emerge da coluna, tem lugar uma reação entre as moléculas da composto e os elétrons produzindo uma diminuição da corrente que pode ser registrada.

- Detector de Massa (MS)⁴¹

Baseia-se no bombardeamento de uma substância com um feixe de elétrons, e o resultado desse bombardeamento é registrado quantitativamente, na forma de espectro de fragmentos iônicos positivos, denominado espectro de massa. Esta separação é feita em função de suas massas, obtendo-se uma razão massa por carga (m/c) ou (m/e).

- Detector Específico Termoiônico (DET)⁶

É um detector de ionização que utiliza sais de metais alcalinos em um plasma gerado pela aplicação de um potencial elétrico adequado em um fluxo de ar e hidrogênio. Neste detector existe uma pérola de um sal de metal alcalino (brometo de cézio ou sulfato de rubídio), eletricamente aquecida e colocada entre o queimador e o eletrodo coletor. A fonte é mantida em um potencial negativo para evitar a perda dos íons do metal alcalino. A ação catalítica do metal alcalino em compostos contendo nitrogênio ou fósforo forma íons com carga negativa que são coletados no ânodo (eletrodo coletor) para produzir uma corrente.

- Detector de Chama Fotométrica (DCF)⁵⁶

Com o detector de chama fotométrica, como com o DIC, as amostras efluentes são queimadas numa chama de hidrogênio/ar. Utilizando filtros óticos para selecionar comprimentos de onda específicos de enxofre e fósforo e um fóto-multiplicador, os compostos de enxofre e fósforo podem ser detectados seletivamente.

2.5 Análise sensorial

De acordo com a definição da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), análise sensorial é uma ciência multidisciplinar, utilizada para analisar, medir, evocar e interpretar reações das características dos alimentos ou materiais, percebidos através dos órgãos dos sentidos.

A indústria de alimentos aplica esta técnica para determinar critérios de qualidade e referenciais na classificação e avaliação tanto da matéria prima como para os produtos já acabados.

Alguns cuidados básicos devem ser tomados na realização da análise sensorial: as amostras devem ser uniformes (mistura cuidadosa das várias partes do produto), a temperatura uniforme, codificação da amostra de acordo com o delineamento estatístico e número de amostras segundo o produto a ser analisado⁵⁷.

Para medir a aceitação de um produto, o método afetivo que utiliza a escala hedônica, é o mais utilizado. Desta forma, pode-se avaliar a preferência ou aceitação de um produto, junto ao mercado consumidor, aplicando-se diferentes métodos, principalmente os testes de pareado-preferência, ordenação-preferência e testes com uso de escala hedônica (estruturada e não estruturada). A escala hedônica é facilmente compreendida pelos consumidores, e os resultados têm sido notavelmente estáveis. Esta escala hedônica de 9 centímetros é adotada extensivamente por muitas empresas, com bastante sucesso, em termos de validade dos resultados⁸⁷.

FARIA et al.²⁹ realizaram uma avaliação sensorial de aguardente de cana-de-açúcar durante o envelhecimento em tonéis de madeira. Os resultados foram analisados

estatisticamente por ANOVA, e teste de médias de Tukey, comprovando que as amostras melhoram significativamente quanto aos atributos avaliados, em função do tempo de envelhecimento.

CARDELLO & FARIA¹⁴, por meio de um estudo físico-químico e sensorial, observaram também que, na aguardente de cana envelhecida em tonel de carvalho por 48 meses há um aumento significativo na sua qualidade sensorial.

MARCELLINI⁵⁴ realizou a Análise Descritiva de amostras de aguardente de cana comerciais e destiladas em alambiques de cobre e aço-inoxidável. Os termos descritivos dessas amostras foram: coloração amarela, aroma alcoólico, aroma adocicado, aroma sulfurado, ardência, sabor adocicado, gosto amargo, sabor sulfurado e sabor alcoólico.

Na análise sensorial são utilizados também outros métodos⁸⁷:

- Métodos discriminativos ou de diferenças, que possuem o objetivo de determinar se há diferença significativa entre amostras ($p \leq 0,05$). Neste caso são utilizados principalmente, testes pareados, triangulares, duo-trio e ordenação ou “ranking test”;

- Métodos descritivos ou analíticos, que descrevem e quantificam a intensidade de cada atributo da amostra avaliada. Os testes aplicados podem ser o perfil de sabor, o perfil de textura, a análise descritiva quantitativa ou a análise tempo-intensidade.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Foram utilizadas amostras de aguardente de cana-de-açúcar, recém-destiladas obtidas na destilaria experimental do Departamento de Tecnologia Sucro-Alcooleira da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da USP e na Indústria Müller de Bebidas.

Amostras de aguardente de cana-de-açúcar produzidas em diferentes regiões, Estado de São Paulo (Velho Barreiro), Estado do Ceará (Ypióca) e Estado do Rio de Janeiro (Nega Fulô), obtidas no comércio também foram utilizadas.

As amostras foram contidas em dois tipos de recipientes (1L), frascos de vidro e tonéis de carvalho (*Quercus alba* sp) adquiridos na Tanoaria Corber - SP.



Figura 3 – Preparação das amostras de aguardente de cana-de-açúcar.

3.2 Métodos

3.2.1 Irradiações

As amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-destiladas na ESALQ e em uma indústria do ramo de aguardentes foram irradiadas com doses de 0, 2, 5 e 10kGy.

As amostras de aguardente dos Estados de São Paulo, Ceará e Rio de Janeiro foram irradiadas com doses de 0; 0,1; 2; 5 e 10kGy.

Todas as amostras (600mL) foram contidas em frascos de vidro ou tonéis de madeira para serem irradiadas em fonte de ^{60}Co (Gammacell 220 AECL - Atomic Energy of Canada Ltd. - taxa de dose de aproximadamente 7,7 kGy/ h, do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN- CNEN/SP). O fator de uniformidade de dose para essa fonte é de 1,13. A dosimetria da fonte foi previamente estabelecida utilizando o método de Fricke. Para cada irradiação foi levado em consideração o decaimento radiativo do ^{60}Co .



Figura 4 – Fonte de ^{60}Co (Gammacell 220 AECL).

3.2.2 Identificação dos compostos voláteis

As determinações dos compostos voláteis das amostras de aguardente de cana-de-açúcar foram efetuadas por cromatografia em fase gasosa nos laboratórios do Centro de Tecnologia das Radiações – IPEN – CNEN/SP e no Setor de Controle de Qualidade de uma indústria do ramo de aguardentes.

No IPEN, o equipamento utilizado foi um cromatógrafo, modelo CG 90 acoplado a um detector de ionização de chama. A coluna empregada foi a CG-Megabore 745, com 60m de comprimento e 0,53mm de diâmetro interno. As condições experimentais foram as seguintes:

- Temperatura do injetor = 150° C;
- Temperatura do detector = 180° C;
- Fluxo de H₂ para o DIC = 30 mL/min;
- Fluxo de ar para o DIC = 300 mL/min;
- Gás de arraste (N₂) = 7 mL/min;
- Volume de injeção = 1,0 µL;
- Temperatura da coluna = 40°C.



Figura 5 – Cromatógrafo à gás CG 90.

Na indústria, o equipamento utilizado foi um cromatógrafo, modelo HP 5890 e um detector de ionização de chama. A coluna empregada foi a CG-Megabore 745, com 60m de comprimento e 0,53mm de diâmetro interno. As condições experimentais foram as seguintes:

- Temperatura do injetor = 180°C
- Temperatura do detector = 280°C
- Fluxo de H₂ para o DIC = 30 mL/min;
- Fluxo de ar para o DIC = 300 mL/min;
- Gás de arraste (N₂) = 6 mL/min;
- Volume de injeção = 1,0 µL;
- Programação de temperatura da coluna = 45°C (3min); 15°C/min → 70°C → 25°C/min → 130°C (12min).

A identificação dos compostos foi baseada na medida dos tempos de retenção obtidos, mediante a comparação com tempos de retenção dos padrões.

3.2.3 Quantificação dos compostos voláteis

Para as determinações quantitativas foi utilizado o método de padronização interna. O padrão interno usado foi o n-butanol. A solução padrão utilizada foi adquirida na Coopersucar.

Tabela 3 - Massa, pureza e concentração dos compostos que formam a solução padrão estoque.

Componente	Massa (g)	Pureza (%)	Concentração (mg/L)
Acetaldeído	1,6849	46	3875,3
Acetona	0,5148	99,5	2561,1
Metanol	1,6219	99,8	8093,3
Acetato de etila	1,8196	99,5	9052,5
Acetal	16,0109	97,0	77652,9
n-propanol	3,4149	99,7	17023,3
Isobutanol	0,8147	99,0	4032,8
n-butanol	0,4121	99,8	2056,4
Isoamílico	0,8072	99,8	4027,9

A solução-estoque usada foi a seguinte: 0,5mL metanol; 1mL acetato de etila; 1mL n-propanol; 1mL isobutanol; 2mL álcool isoamílico para 100mL etanol (48% v/v).

As soluções-trabalho foram preparadas a partir das diluições de 1,0; 2,0; 4,0; 10,0 e 20,0mL da solução estoque adicionada 1mL do padrão interno para 100mL de etanol (48% v/v).

3.2.4 Determinação da graduação alcoólica

O teor alcoólico das amostras foi monitorado utilizando-se um alcoômetro de Gay-Lussac, segundo as normas do Instituto Adolfo Lutz³⁹.

3.2.5 Determinação do pH

Os valores de pH das amostras foram determinados utilizando-se um pHmetro Analyser, modelo pH 300.

3.2.6 Determinação da cor

A cor das amostras foi determinada pela absorção à 420nm, utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu UV 1601, com cubetas de quartzo com 10mm de percurso óptico.



Figura 6 - Espectrofotometro Shimadzu UV 1601.

3.2.7 Análise sensorial

Testes de aceitação para aroma, sabor e cor foram efetuados nas amostras de aguardente de cana de açúcar recém-destiladas irradiadas (5kGy) e não irradiadas no laboratório de controle de qualidade de uma indústria do ramo de aguardentes.

As amostras comerciais de aguardente provenientes dos Estados de São Paulo, Ceará e Rio de Janeiro não irradiadas e irradiadas (5kGy) foram submetidas à análise de aceitação, em relação ao aroma, sabor, impressão global e cor, por uma equipe de 30 provadores, em cabines individuais, sendo utilizadas escalas hedônicas não estruturadas, de 9 centímetros. Professores, estudantes e funcionários da Faculdade da Ciências Farmacêuticas-UNESP/Araraquara, com idade entre 20 e 45 anos formaram a equipe de provadores. Para as análise de aroma, sabor e impressão global, as amostras foram apresentadas de forma monádica, em cálices vermelhos opacos, codificados com

algarismos de três dígitos e cobertos com vidro de relógio, que eram retirados no momento do teste.



Figura 7 – Cabine laboratorial para análise de aceitação.

Nos testes de aceitação, em relação à cor, as amostras foram apresentadas em cálices codificados transparentes, sobre superfície branca, em blocos completos casualizados.



Figura 8 – Teste de aceitação, em relação à cor.

Nome: _____ Data: _____

Observe as amostras de aguardente e dê sua opinião em relação à cor de cada uma delas:

Nº da amostra Desgostei muitíssimo Gostei muitíssimo

_____	-----
_____	-----
_____	-----
_____	-----
_____	-----
_____	-----
_____	-----
_____	-----
_____	-----
_____	-----
_____	-----
_____	-----
_____	-----
_____	-----
_____	-----
_____	-----

Figura 10 - Modelo de ficha utilizado para o teste de aceitação, em relação à cor.

3.2.8 Análise estatística

Para a determinação da significância estatística dos dados cromatográficos foi utilizado o Teste T (Student)⁸⁶. Com auxílio do programa Excel 7.0 foi verificada a correlação das doses versus compostos voláteis, a partir dos valores obtidos.

Os resultados obtidos nos testes de aceitação foram avaliados por análise de variância univariada (ANOVA), testes de médias de Tukey ($p \leq 0,05$) e por análise dos histogramas de frequência de distribuição das notas dadas pelos provadores, em relação à escala utilizada, para cada amostra. As análises foram realizadas utilizando-se o programa estatístico SAS⁷⁸.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Identificação e quantificação dos compostos voláteis

A identificação dos compostos voláteis das amostras de aguardente baseou-se na comparação dos tempos de retenção de compostos desconhecidos com os de padrões, nas mesmas condições de trabalho (vide apêndice 1).

Nas Tabelas a seguir são apresentados os resultados das análises cromatográficas.

Tabela 4 – Teores (média e desvio padrão de 3 repetições) dos compostos voláteis das amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-destiladas (Indústria do ramo), não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tratamentos	Acetaldeído (g/100mL a.a.)	Ésteres (g/100mL a.a.)	Álcoois Superiores (g/100mL a.a.)
Máximo permitido	0,030	0,200	0,300
0kGy vidro	0,009 ± 0,001	0,014 ± 0,002	0,112 ± 0,009
2kGy vidro	0,009 ± 0,005	0,015 ± 0,002	0,122 ± 0,007
5kGy vidro	0,011 ± 0,002	0,017 ± 0,002	0,121 ± 0,009
10kGy vidro	0,026 ± 0,001	0,032 ± 0,001	0,236 ± 0,008
0kGy madeira	0,009 ± 0,002	0,011 ± 0,001	0,122 ± 0,008
2kGy madeira	0,011 ± 0,001	0,012 ± 0,002	0,122 ± 0,005
5kGy madeira	0,025 ± 0,001	0,024 ± 0,001	0,232 ± 0,009
10kGymadeira	0,036 ± 0,001	0,026 ± 0,002	0,231 ± 0,003

a.a. = álcool etílico anidro

Tabela 5 – Teores (média e desvio padrão de 3 repetições) dos compostos volatéis das amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-destiladas (ESALQ), não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tratamentos	Acetaldeído (g/100mL a.a.)	Ésteres (g/100mL a.a.)	Álcoois Superiores (g/100mL a.a.)
Máximo permitido	0,030	0,200	0,300
0kGy vidro	0,015 ± 0,001	0,032 ± 0,002	0,231 ± 0,008
2kGy vidro	0,014 ± 0,001	0,035 ± 0,001	0,243 ± 0,007
5kGy vidro	0,017 ± 0,002	0,035 ± 0,001	0,274 ± 0,005
10kGy vidro	0,028 ± 0,001	0,037 ± 0,002	0,273 ± 0,004
0kGy madeira	0,011 ± 0,002	0,021 ± 0,002	0,207 ± 0,007
2kGy madeira	0,016 ± 0,002	0,028 ± 0,001	0,228 ± 0,003
5kGy madeira	0,022 ± 0,002	0,034 ± 0,002	0,262 ± 0,005
10kGymadeira	0,034 ± 0,002	0,041 ± 0,005	0,269 ± 0,007

Conforme tratamento estatístico aplicado aos resultados (vide apêndice 2) mostrados nas Tabelas 4 e 5 foi verificada a correlação entre as doses aplicadas e os teores de acetaldeído, ésteres e álcoois superiores nas amostras contidas em tonéis de carvalho.

O teor de acetaldeído foi maior que o permitido pela Legislação Brasileira⁹ para as amostras irradiadas em tonéis de carvalho com 10kGy.

Tabela 6 – Teores (média e desvio padrão de 3 repetições) dos compostos volatéis das amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar paulista, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tratamentos	Acetaldeído (g/100mL a.a.)	Ésteres (g/100mL a.a.)	Álcoois Superiores (g/100mL a.a.)
Máximo permitido	0,030	0,200	0,300
0kGy vidro	0,009 ± 0,002	0,011 ± 0,002	0,301 ± 0,005
0,1kGy vidro	0,016 ± 0,002	0,023 ± 0,002	0,326 ± 0,006
2kGy vidro	0,023 ± 0,001	0,030 ± 0,002	0,328 ± 0,004
5kGy vidro	0,028 ± 0,003	0,035 ± 0,001	0,332 ± 0,007
10kGy vidro	0,033 ± 0,003	0,044 ± 0,002	0,338 ± 0,003
0kGy madeira	0,009 ± 0,002	0,014 ± 0,002	0,275 ± 0,005
0,1kGy madeira	0,010 ± 0,002	0,016 ± 0,003	0,281 ± 0,006
2kGy madeira	0,017 ± 0,001	0,020 ± 0,002	0,276 ± 0,002
5kGy madeira	0,024 ± 0,003	0,028 ± 0,001	0,292 ± 0,001
10kGy madeira	0,033 ± 0,002	0,034 ± 0,002	0,298 ± 0,006

A Tabela 6 apresenta os dados de cromatografia em fase gasosa para análise dos compostos volatéis das amostras de aguardente de cana-de-açúcar paulista. Segundo a análise estatística houve correlação entre as doses aplicadas e os teores de acetaldeído, ésteres e álcoois superiores em todas as amostras.

As amostras irradiadas com 10kGy apresentaram teor de acetaldeído maior que o permitido pela Legislação Brasileira⁹.

O teor de álcoois superiores nas amostras contidas em recipiente de vidro ultrapassou o limite permitido pela Legislação Brasileira⁹, mesmo naquelas não irradiadas.

Tabela 7 – Teores (média e desvio padrão de 3 repetições) dos compostos volatéis das amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar cearense, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tratamentos	Acetaldeído (g/100mL a.a.)	Ésteres (g/100mL a.a.)	Álcoois Superiores (g/100mL a.a.)
Máximo permitido	0,030	0,200	0,300
0kGy vidro	0,011 ± 0,002	0,009 ± 0,002	0,235 ± 0,006
0,1kGy vidro	0,016 ± 0,002	0,016 ± 0,003	0,246 ± 0,005
2kGy vidro	0,019 ± 0,002	0,019 ± 0,001	0,263 ± 0,005
5kGy vidro	0,024 ± 0,003	0,024 ± 0,003	0,280 ± 0,009
10kGy vidro	0,028 ± 0,003	0,025 ± 0,002	0,300 ± 0,003
0kGy madeira	0,010 ± 0,002	0,012 ± 0,003	0,257 ± 0,007
0,1kGy madeira	0,015 ± 0,002	0,016 ± 0,002	0,294 ± 0,006
2kGy madeira	0,024 ± 0,003	0,025 ± 0,003	0,307 ± 0,003
5kGy madeira	0,030 ± 0,002	0,035 ± 0,002	0,338 ± 0,006
10kGymadeira	0,039 ± 0,002	0,043 ± 0,003	0,350 ± 0,006

Na Tabela 7 são apresentados os resultados da determinação dos teores médios dos compostos volatéis. Foi observada correlação entre as doses utilizadas e os teores de acetaldeído, ésteres e álcoois superiores em ambos os tratamentos, vidro e madeira, para amostras comerciais de aguardente oriunda do Ceará.

O teor de acetaldeído das amostras irradiadas em tonéis de carvalho com 10kGy ultrapassou o limite permitido pela Legislação Brasileira⁹.

Para as amostras irradiadas em tonéis de carvalho com 2, 5 e 10 kGy, o teor de álcoois superiores foi maior que o permitido pela Legislação Brasileira⁹.

Tabela 8 – Teores (média e desvio padrão de 3 repetições) dos compostos volatéis das amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar carioca, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tratamentos	Acetaldeído (g/100mL a.a.)	Ésteres (g/100mL a.a.)	Álcoois Superiores (g/100mL a.a.)
Máximo permitido	0,030	0,200	0,300
0kGy vidro	0,007 ± 0,002	0,023 ± 0,003	0,270 ± 0,003
0,1kGy vidro	0,007 ± 0,001	0,023 ± 0,002	0,275 ± 0,003
2kGyvidro	0,018 ± 0,002	0,030 ± 0,002	0,329 ± 0,003
5kGy vidro	0,019 ± 0,001	0,038 ± 0,002	0,337 ± 0,003
10kGy vidro	0,034 ± 0,002	0,055 ± 0,004	0,422 ± 0,004
0kGy madeira	0,007 ± 0,002	0,027 ± 0,001	0,258 ± 0,003
0,1kGy madeira	0,006 ± 0,004	0,029 ± 0,004	0,280 ± 0,006
2kGy madeira	0,013 ± 0,001	0,031 ± 0,003	0,298 ± 0,004
5kGy madeira	0,021 ± 0,004	0,040 ± 0,006	0,312 ± 0,005
10kGymadeira	0,036 ± 0,002	0,040 ± 0,002	0,323 ± 0,006

A Tabela 8 apresenta os resultados da análise cromatográfica, na determinação dos compostos volatéis das amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar carioca armazenada em recipiente de vidro e tonel de carvalho e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho. Foi observada, neste caso, correlação entre as doses aplicadas e os teores de acetaldeído, ésteres e álcoois superiores em todas as amostras.

As amostras irradiadas com 10kGy apresentaram seus teores de acetaldeído maiores que o permitido pela Legislação Brasileira⁹. Nas amostras irradiadas com 2, 5 e 10kGy em recipiente de vidro, o teor de álcoois superiores foi maior que o permitido pela Legislação Brasileira¹¹. As amostras irradiadas com 5 e 10kGy em tonel de carvalho tiveram os seus teores de álcoois superiores maiores que o permitido pela Legislação Brasileira⁹.

É possível que mediante o emprego de outras técnicas possam ser verificadas diferenças em compostos minoritários. Segundo BEZERRA⁵, a determinação de

compostos minoritários (neopentanol, mentol, benzoato de etila, glicerol e geraniol), por injeção direta da amostra fica bastante comprometida devido ao elevado conteúdo de água e etanol nas aguardentes, resultando numa baixa resolução. Procedimentos, como, “headspace”, “purge-and-trap” e extração contínua líquido-líquido têm sido empregados para a obtenção de bebidas alcoólicas enriquecidas em secundários, onde no último se consegue melhor reprodutibilidade e acuracidade dos dados.

De acordo com a Legislação Brasileira⁹, o teor máximo de metanol permitido é 197mg/100mL álcool anidro ou 0,25mL/100mL álcool anidro.

As Tabelas 9, 10, 11, 12 e 13 apresentam os teores médios de metanol das amostras de aguardente de cana-de-açúcar não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tabela 9 - Teores (média e desvio padrão de 3 repetições) de metanol das amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-destiladas (Indústria do ramo), não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tratamentos	mg metanol/100mL a.a.	mL metanol/100mL a.a.
0kGy vidro	2,117 ± 0,047	0,0027
2kGy vidro	2,267 ± 0,021	0,0029
5kGy vidro	2,277 ± 0,031	0,0029
10kGy vidro	4,630 ± 0,050	0,0059
0kGy madeira	1,990 ± 0,020	0,0025
2kGy madeira	2,187 ± 0,021	0,0028
5kGy madeira	4,520 ± 0,030	0,0057
10kGy madeira	4,771 ± 0,030	0,0060

Tabela 10 - Teores (média e desvio padrão de 3 repetições) de metanol das amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-destiladas (ESALQ), não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tratamentos	mg metanol/100mL a.a.	mL metanol/100mL a.a.
0kGy vidro	5,000 ± 0,042	0,0064
2kGy vidro	6,800 ± 0,100	0,0086
5kGy vidro	7,400 ± 0,100	0,0093
10kGy vidro	7,733 ± 0,053	0,0099
0kGy madeira	4,433 ± 0,048	0,0056
2kGy madeira	8,767 ± 0,061	0,0112
5kGy madeira	10,667 ± 0,037	0,0140
10kGy madeira	12,700 ± 0,072	0,0161

Tabela 11 - Teores (média e desvio padrão de 3 repetições) de metanol das amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar paulista, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tratamentos	mg metanol/100mL a.a.	mL metanol/100mL a.a.
0kGy vidro	4,197 ± 0,031	0,0053
0,1kGy vidro	4,587 ± 0,080	0,0058
2kGy vidro	4,957 ± 0,035	0,0064
5kGy vidro	6,703 ± 0,025	0,0085
10kGy vidro	7,410 ± 0,020	0,0094
0kGy madeira	4,000 ± 0,026	0,0051
0,1kGy madeira	4,223 ± 0,040	0,0053
2kGy madeira	5,107 ± 0,025	0,0065
5kGy madeira	7,000 ± 0,053	0,0089
10kGy madeira	9,007 ± 0,031	0,0114

Tabela 12 - Teores (média e desvio padrão de 3 repetições) de metanol das amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar cearense, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tratamentos	mg metanol/100mL a.a.	mL metanol/100mL a.a.
0kGy vidro	5,200 ± 0,036	0,0066
0,1kGy vidro	5,977 ± 0,040	0,0075
2kGy vidro	6,900 ± 0,020	0,0088
5kGy vidro	7,300 ± 0,026	0,0093
10kGy vidro	7,497 ± 0,031	0,0095
0kGy madeira	4,807 ± 0,015	0,0061
0,1kGy madeira	4,903 ± 0,025	0,0062
2kGy madeira	9,613 ± 0,025	0,0122
5kGy madeira	11,617 ± 0,035	0,0147
10kGy madeira	12,350 ± 0,024	0,0158

Tabela 13 – Teores (média e desvio padrão de 3 repetições) de metanol das amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar carioca, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tratamentos	mg metanol/100mL a.a.	mL metanol/100mL a.a.
0kGy vidro	7,630 ± 0,042	0,0097
0,1kGy vidro	7,797 ± 0,025	0,0099
2kGy vidro	8,010 ± 0,050	0,0102
5kGy vidro	8,203 ± 0,021	0,0104
10kGy vidro	8,560 ± 0,070	0,0108
0kGy madeira	5,917 ± 0,051	0,0075
0,1kGy madeira	6,103 ± 0,083	0,0078
2kGy madeira	8,763 ± 0,060	0,0112
5kGy madeira	11,017 ± 0,057	0,0140
10kGy madeira	13,727 ± 0,035	0,0174

Embora os teores de metanol tenham aumentado com as doses de radiação aplicadas, estes ficaram ainda muito inferiores ao limite estabelecido pela Legislação Brasileira⁹.

4.2 Graduação alcoólica

Nas Tabelas 14 à 18 são apresentados os resultados da medida da graduação alcoólica. O intervalo permitido na Legislação Brasileira é de 38 à 54°GL. Foi possível verificar que ocorreu discreta diminuição da graduação alcoólica com o aumento da dose para todos os tratamentos e todas as amostras permanecendo, entretanto, dentro da faixa estabelecida por lei. Essa diminuição da graduação alcoólica foi observada por outros autores, em bebidas destiladas envelhecidas^{14, 74}.

Tabela 14 - Graduação alcoólica das amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-destiladas (Indústria do ramo), não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tratamentos	Graduação alcoólica (°GL)
0kGy vidro	44
2kGy vidro	44
5kGy vidro	43
10kGy vidro	43
0kGy madeira	42
2kGy madeira	42
5kGy madeira	41
10kGy madeira	41

Tabela 15 - Graduação alcoólica das amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-destiladas (ESALQ), não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tratamentos	Graduação alcoólica (°GL)
0kGy vidro	44
2kGy vidro	44
5kGy vidro	43
10kGy vidro	42
0kGy madeira	42
2kGy madeira	42
5kGy madeira	41
10kGy madeira	41

Tabela 16 - Graduação alcoólica das amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar paulista, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tratamentos	Graduação alcoólica (°GL)
0kGy vidro	40
0,1kGy vidro	40
2kGy vidro	40
5kGy vidro	39
10kGy vidro	38
0kGy madeira	40
0,1kGy madeira	39
2kGy madeira	39
5kGy madeira	38
10kGy madeira	38

Tabela 17 - Graduação alcoólica das amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar cearense, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tratamentos	Graduação alcoólica (°GL)
0kGy vidro	40
0,1kGy vidro	40
2kGy vidro	39
5kGy vidro	39
10kGy vidro	38
0kGy madeira	40
0,1kGy madeira	40
2kGy madeira	39
5kGy madeira	38
10kGy madeira	38

Tabela 18 - Graduação alcoólica das amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar carioca, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tratamentos	Graduação alcoólica (°GL)
0kGy vidro	43
0,1kGy vidro	42
2kGy vidro	42
5kGy vidro	41
10kGy vidro	40
0kGy madeira	42
0,1kGy madeira	42
2kGy madeira	41
5kGy madeira	41
10kGy madeira	40

4.3 Determinação do pH

Foram determinados os valores de pH das amostras recém-destiladas (Indústria do ramo) e comerciais oriundas dos Estados de São Paulo, Ceará e Rio de Janeiro. Os dados são apresentados nas Tabelas 19, 20, 21 e 22.

Tabela 19 - Valores (média e desvio padrão de 3 repetições) de pH encontrados nas amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-destiladas (Indústria do ramo), não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tratamentos	pH
0kGy vidro	4,98 ± 0,071
2kGy vidro	4,52 ± 0,040
5kGy vidro	4,50 ± 0,025
10kGy vidro	4,48 ± 0,015
0kGy madeira	4,94 ± 0,095
2kGy madeira	4,44 ± 0,070
5kGy madeira	4,43 ± 0,060
10kGy madeira	4,38 ± 0,074

Tabela 20 - Valores (média e desvio padrão de 3 repetições) de pH encontrados nas amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar paulista, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tratamentos	pH
0kGy vidro	4,62 ± 0,080
0,1kGy vidro	4,59 ± 0,055
2kGy vidro	4,35 ± 0,070
5kGy vidro	4,12 ± 0,047
10kGy vidro	4,02 ± 0,046
0kGy madeira	4,30 ± 0,030
0,1kGy madeira	4,26 ± 0,055
2kGy madeira	4,19 ± 0,026
5kGy madeira	4,17 ± 0,036
10kGy madeira	4,07 ± 0,046

Tabela 21 - Valores (média e desvio padrão de 3 repetições) de pH encontrados nas amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar cearense, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tratamentos	pH
0kGy vidro	4,88 ± 0,060
0,1kGy vidro	4,68 ± 0,035
2kGy vidro	4,51 ± 0,040
5kGy vidro	4,37 ± 0,055
10kGy vidro	4,29 ± 0,050
0kGy madeira	4,44 ± 0,067
0,1kGy madeira	4,33 ± 0,070
2kGy madeira	4,21 ± 0,030
5kGy madeira	4,18 ± 0,040
10kGy madeira	4,05 ± 0,050

Tabela 22 - Valores (média e desvio padrão de 3 repetições) de pH encontrados nas amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar carioca, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tratamentos	pH
0kGy vidro	4,33 ± 0,056
0,1kGy vidro	4,26 ± 0,050
2kGy vidro	4,15 ± 0,046
5kGy vidro	4,10 ± 0,015
10kGy vidro	4,08 ± 0,017
0kGy madeira	4,28 ± 0,020
0,1kGy madeira	4,22 ± 0,055
2kGy madeira	4,13 ± 0,040
5kGy madeira	4,09 ± 0,015
10kGy madeira	4,05 ± 0,020

Em relação ao efeito da radiação sobre o pH das aguardentes de cana-de-açúcar foi constatado que houve diminuição deste quando as amostras foram irradiadas. A diminuição do pH é característica de aguardente envelhecida⁸¹.

CARDELLO & FARIA¹⁴ observaram uma redução do pH que passou de 5,18 na aguardente recém-destilada para 4,22 após 48 meses de envelhecimento.

BALDWIN & ANDREASEN⁴ também encontraram diminuição do pH com o aumento do tempo de envelhecimento em uísque escocês.

4.4 Determinação da cor

A cor das amostras foi determinada espectrofotometricamente através da leitura direta à 420nm. Os dados são apresentados nas Tabelas 23, 24, 25 e 26.

Tabela 23 - Valores de absorvância à 420nm em função da dose (kGy) em amostras de aguardente de cana-de-açúcar, recém-destiladas (Indústria do ramo), não irradiada e irradiadas em tonel de carvalho.

Dose (kGy)	Absorvância
0,0	0,2457
2,0	0,1246
5,0	0,1145
10,0	0,0854

Tabela 24 - Valores de absorvância à 420nm em função da dose (kGy) em amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar paulista, não irradiada e irradiadas em tonel de carvalho.

Dose (kGy)	Absorvância
0,0	0,2873
0,1	0,2597
2,0	0,2261
5,0	0,1832
10,0	0,1445

Tabela 25 - Valores de absorvância à 420nm em função da dose (kGy) em amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar cearense, não irradiada e irradiadas em tonel de carvalho.

Dose (kGy)	Absorvância
0,0	0,2915
0,1	0,2532
2,0	0,2076
5,0	0,1643
10,0	0,1254

Tabela 26 - Valores de absorvância à 420nm em função da dose (kGy) em amostras comerciais de aguardente cana-de-açúcar carioca, não irradiada e irradiadas em tonel de carvalho.

Dose (kGy)	Absorvância
0,0	0,2725
0,1	0,2488
2,0	0,2129
5,0	0,1984
10,0	0,1313

A Figura 11 mostra que a degradação da cor da aguardente aumenta com a dose de radiação que esta foi submetida.

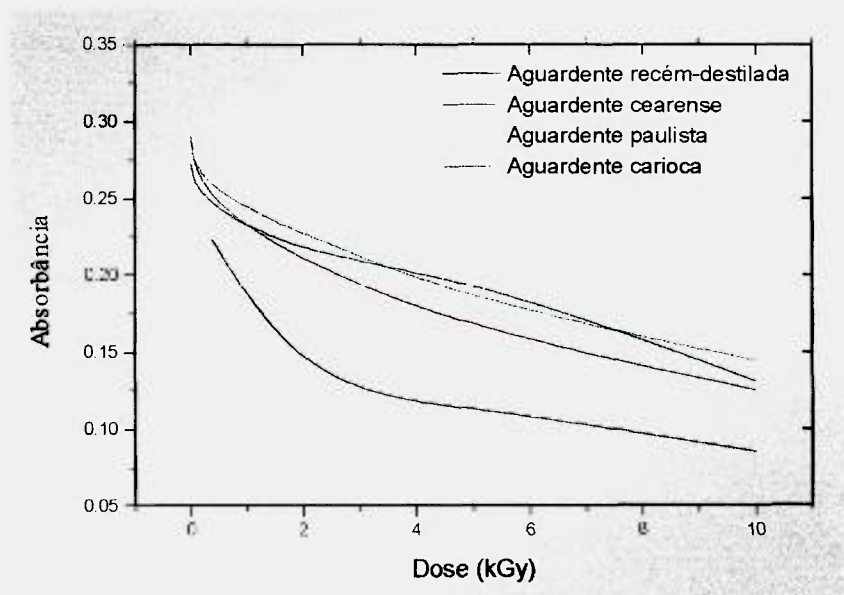


Figura 11 - Valores de absorvância à 420nm em função da dose (kGy) em amostras de aguardente de cana-de-açúcar não irradiadas e irradiadas em tonel de carvalho.

URBAIN⁹² também observou que houve um descoramento de vinhos, quando submetidos à radiação com doses de 6,0 - 7,0kGy.

Houve um decréscimo da cor de vinhos tinto seco e branco seco quando irradiados com dose de 2,0kGy⁸³.

4.5 Análise sensorial

Foi realizado um estudo de análise sensorial nas amostras recém-destiladas em uma indústria do ramo. Os resultados mostraram não haver diferença significativa entre as amostras de aguardente não irradiadas e irradiadas em relação ao aroma e sabor, no entanto, as amostras irradiadas em tonel de carvalho apresentaram aceitação superior em relação à cor.

Em relação as amostras comerciais, os valores das médias dadas na avaliação sensorial em relação aos atributos, aroma, sabor, impressão global e cor para as amostras de aguardente de cana, estão expressos na Tabela 27.

Tabela 27. Médias* da avaliação sensorial para as amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar em relação ao aroma, sabor, impressão global e cor.

Amostra	Aceitação/ Aroma	Aceitação/ Sabor	Aceitação/ IGL	Aceitação/ Cor
S.P. armazenada em vidro	4,9933 ^a	5,1900 ^a	5,0700 ^a	5,6767 ^{a,b}
S.P. irradiada em vidro	5,0767 ^a	4,5833 ^a	5,0033 ^a	4,8333 ^{a,b}
S.P. armazenada em madeira	5,6633 ^a	5,2933 ^a	5,5333 ^a	5,4400 ^{a,b}
S.P. irradiada em madeira	5,7500 ^a	5,1500 ^a	5,6700 ^a	6,1900 ^a
CE armazenada em vidro	5,2100 ^a	4,2633 ^a	4,2967 ^a	5,5400 ^{a,b}
CE irradiada em vidro	4,5233 ^a	4,0167 ^a	4,2700 ^a	4,7867 ^{a,b}
CE armazenada em madeira	5,6167 ^a	4,7800 ^a	5,2700 ^a	5,5533 ^{a,b}
CE irradiada em madeira	5,5267 ^a	5,0767 ^a	5,5033 ^a	5,9333 ^{a,b}
R.J. armazenada em vidro	4,9667 ^a	4,4533 ^a	4,7467 ^a	4,9867 ^{a,b}
R.J. irradiada em vidro	5,5700 ^a	4,7233 ^a	5,0700 ^a	4,3100 ^b
R.J. armazenada em madeira	4,5300 ^a	4,2300 ^a	4,6233 ^a	5,1433 ^{a,b}
R.J. irradiada em madeira	5,4500 ^a	4,8500 ^a	5,1667 ^a	5,2967 ^{a,b}

* Médias com letras iguais na mesma coluna, não diferem entre si significativamente.
IGL = impressão global.

De acordo com os resultados da análise de variância (ANOVA) não houve diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as amostras, em relação ao aroma, sabor e impressão global.

No entanto, em relação à cor, houve diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre elas. O teste de Tukey mostrou que as amostras paulistas armazenada em recipiente de vidro, irradiada em recipiente de vidro, armazenada em tonel de madeira, as amostras cearenses armazenada em recipiente de vidro, irradiada em recipiente de vidro, armazenada em tonel de madeira, irradiada em tonel de madeira; e as amostras cariocas armazenada em recipiente de vidro, irradiada em recipiente de vidro, armazenada em tonel de madeira, irradiada em tonel de madeira não diferiram entre si, e nem as amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar paulista armazenada em recipiente de vidro, irradiada em recipiente de vidro, armazenada em tonel de madeira, irradiada em tonel de madeira; as amostras cearenses armazenada em recipiente de vidro, irradiada em recipiente de vidro, armazenada em tonel de madeira, irradiada em tonel de madeira; e as amostras cariocas armazenada em recipiente de vidro, armazenada em tonel de madeira e irradiada em tonel de madeira.

Em relação ao sabor e à impressão global, a amostra paulista armazenada em recipiente de vidro, as amostras cearenses armazenada em recipiente de vidro, irradiada em recipiente de vidro e a amostra carioca armazenada em recipiente de vidro apresentaram médias abaixo do centro da escala (indiferente), embora não tenham apresentado diferença significativa em relação às demais amostras. Convém ressaltar que as amostras cearenses são da mesma marca comercial, sendo uma irradiada e outra não, ambas sem armazenamento em madeira. Este resultado sugere que o armazenamento em madeira promoveu o aumento na aceitação de tal amostra.

Nas figuras 12 à 23 está apresentada a distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica para aroma, sabor, impressão global e cor em todas as amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar.

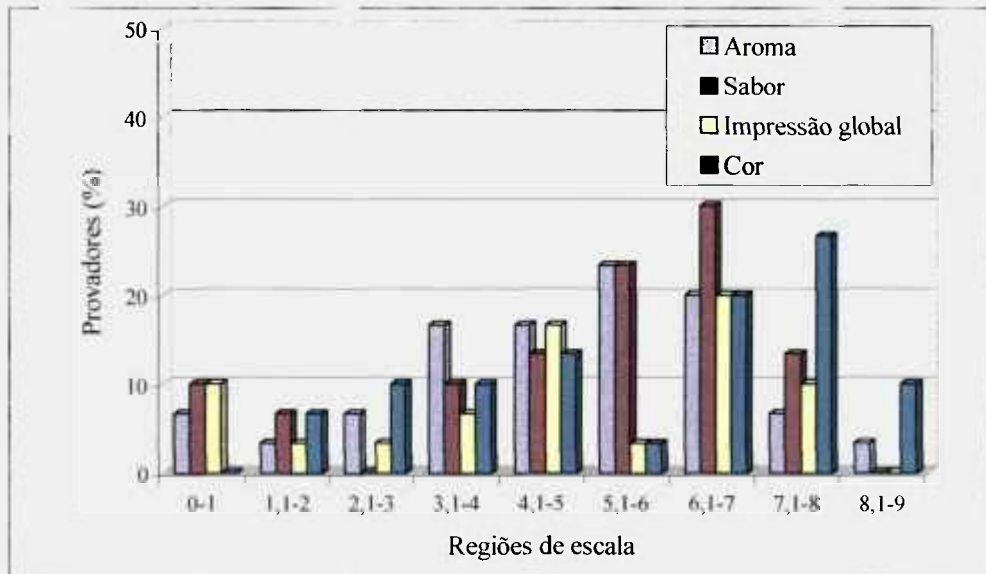


Figura 12 - Distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica, para a amostra comercial paulista armazenada em recipiente de vidro.

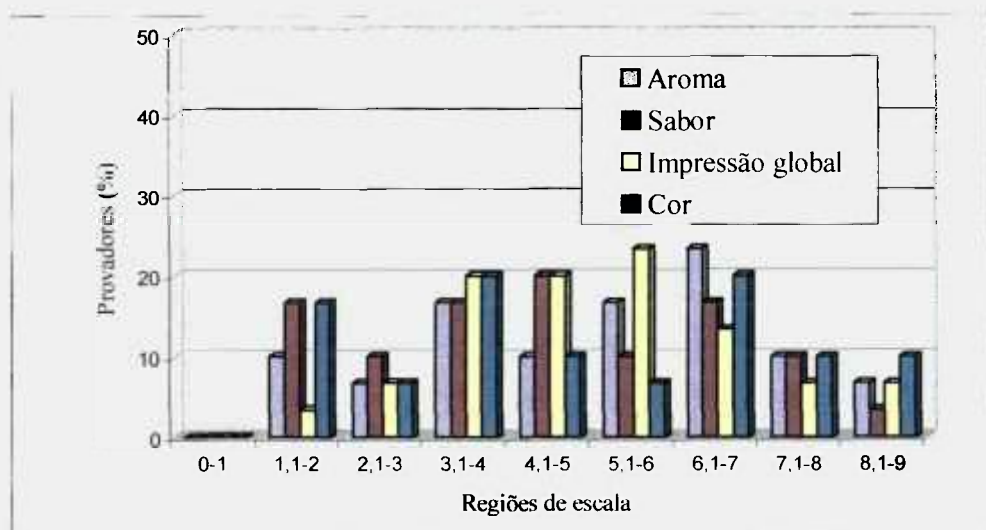


Figura 13 - Distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica, para a amostra comercial paulista irradiada em recipiente de vidro.

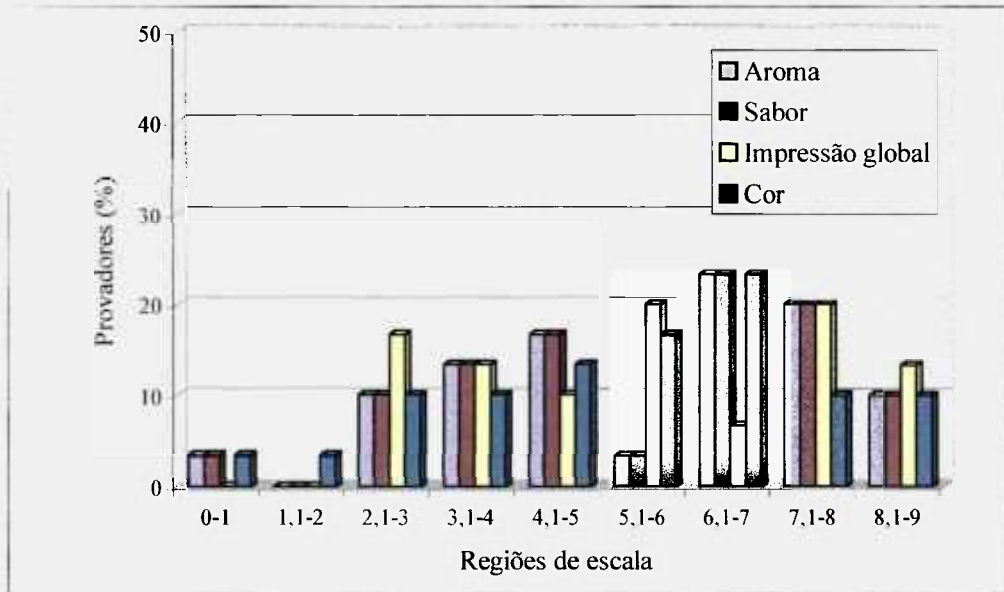


Figura 14 - Distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica, para a amostra comercial paulista armazenada em tonel de madeira.

Esta amostra obteve notas maiores entre a região 6,1-7 em relação ao aroma, sabor, e cor.

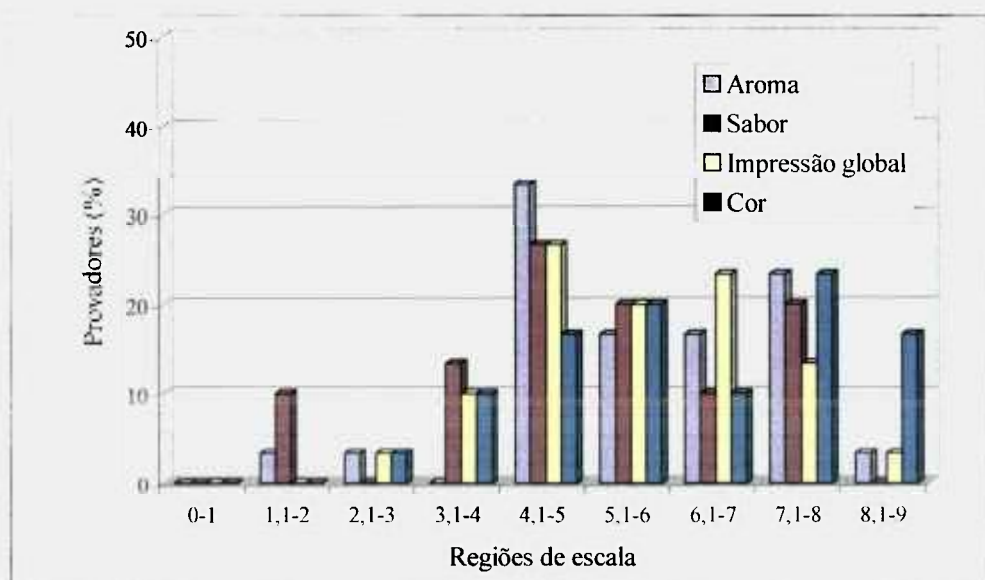


Figura 15 - Distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica, para a amostra comercial paulista irradiada em tonel de madeira.

Observa-se na Figura 15 uma tendência de maiores notas na região da escala de 4,1-5 para aroma, sabor e impressão global.

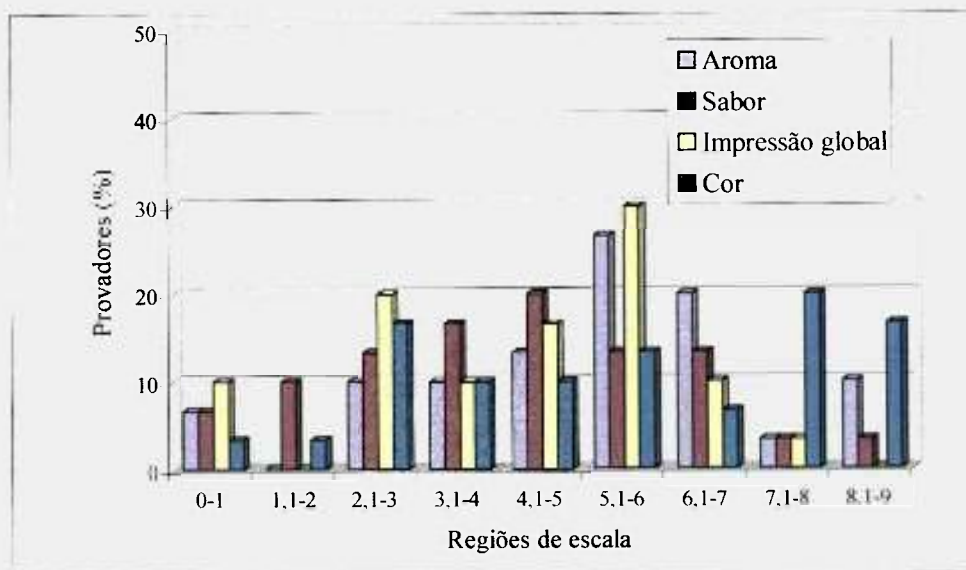


Figura 16 - Distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica, para a amostra comercial cearense armazenada em recipiente de vidro.

Apesar de não ter havido diferença significativa dessas duas amostras com as demais a Figura 16 e 17 evidenciam a tendência de notas baixas.

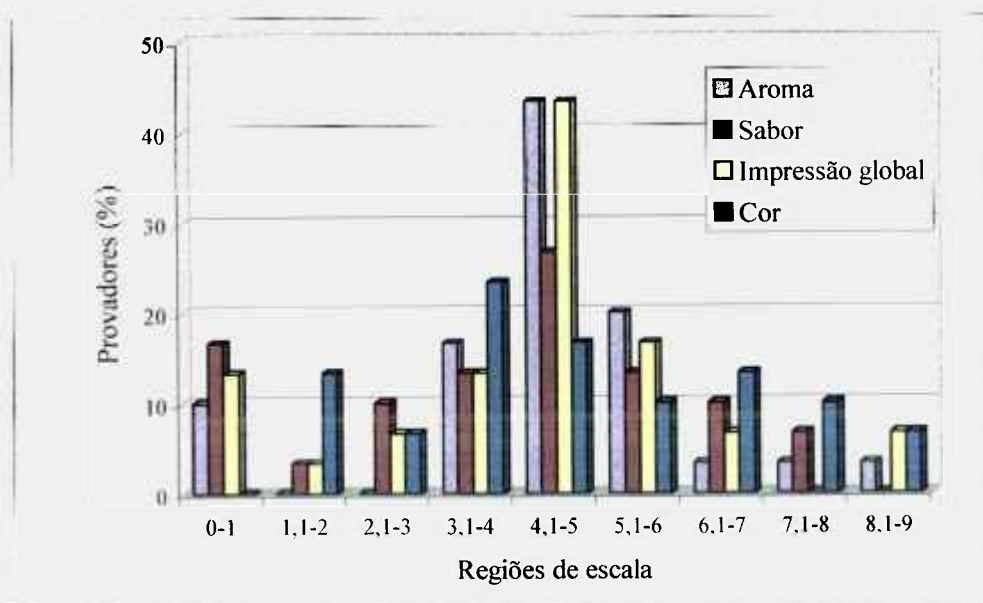


Figura 17 - Distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica, para a amostra comercial cearense irradiada em recipiente de vidro.

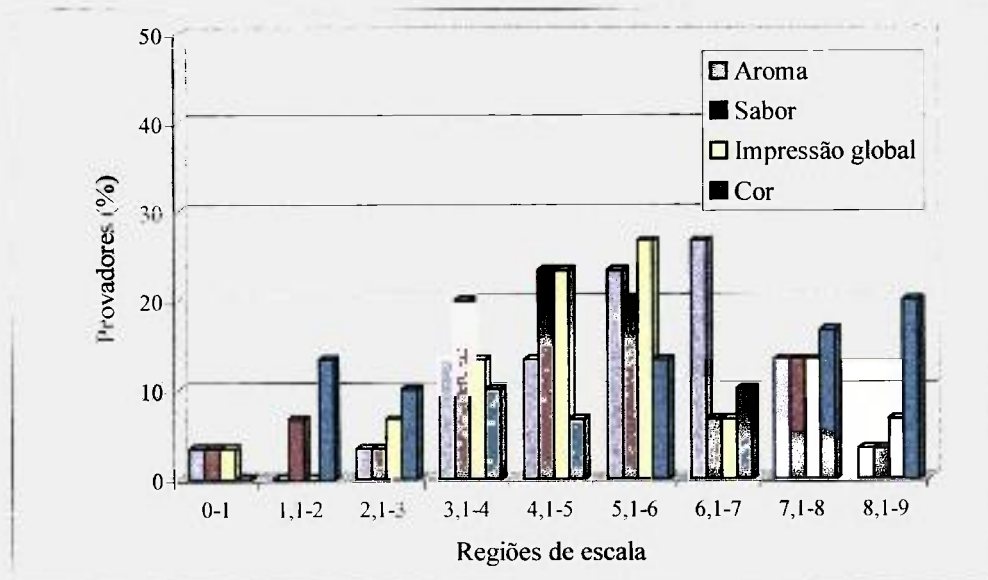


Figura 18 - Distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica, para a amostra comercial cearense armazenada em tonel de madeira.

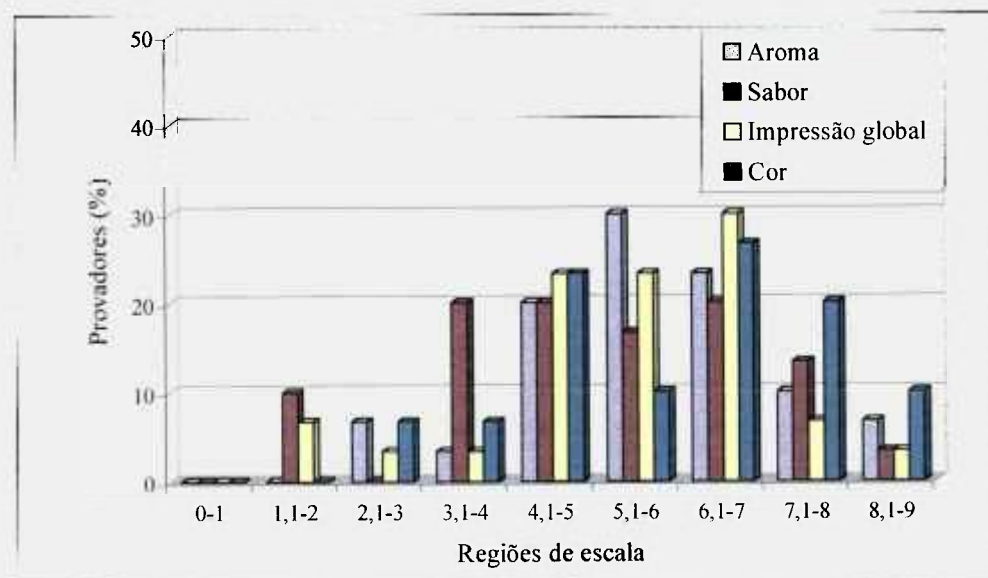


Figura 19 - Distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica, para a amostra comercial cearense irradiada em tonel de madeira.

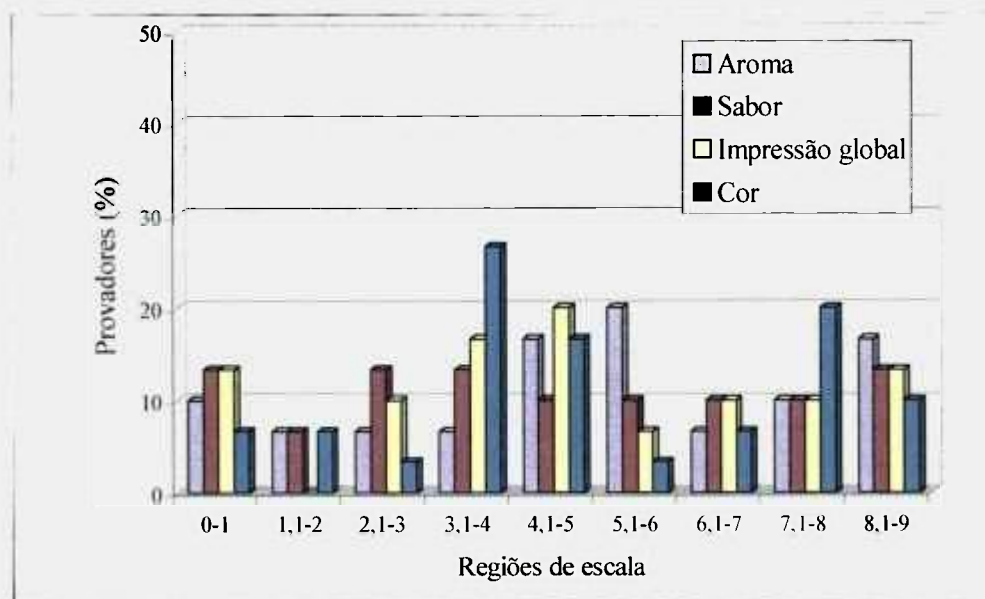


Figura 20 - Distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica, para a amostra comercial carioca armazenada em recipiente de vidro.

A figura 20 mostra haver uma tendência de notas baixas, no entanto, não há diferença significativa dessa amostra com as demais.

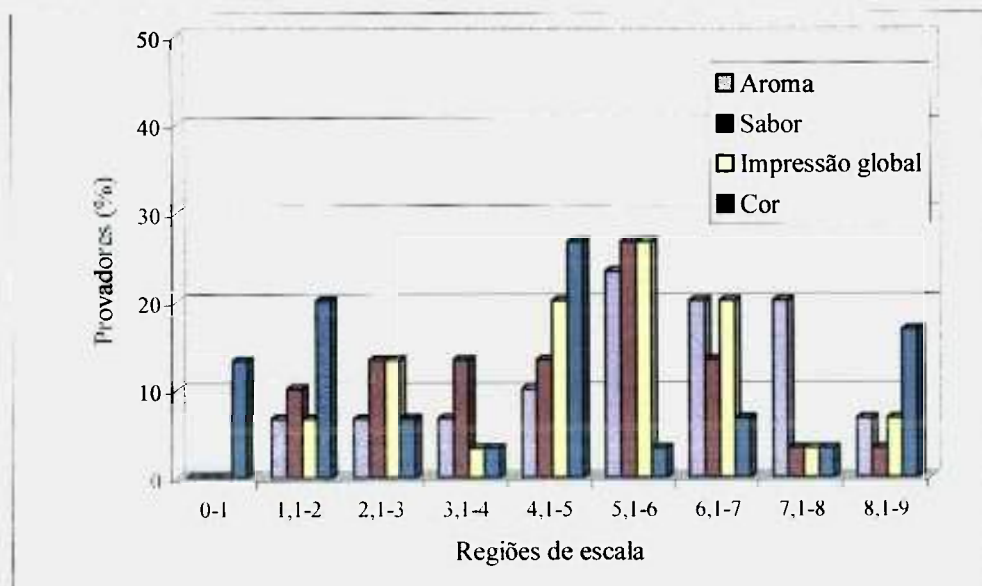


Figura 21 - Distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica, para a amostra comercial carioca irradiada em recipiente de vidro.

Na figura 21 observa-se uma maior concentração de notas na região de escala 5,1-6,0 em relação ao aroma, sabor e impressão global.

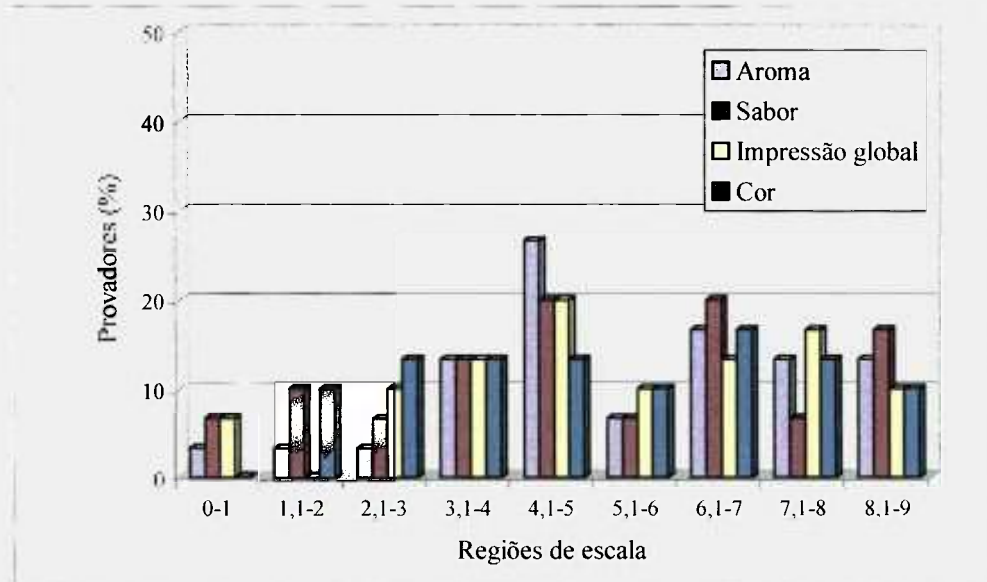


Figura 22 - Distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica, para a amostra comercial carioca armazenada em tonel de madeira.

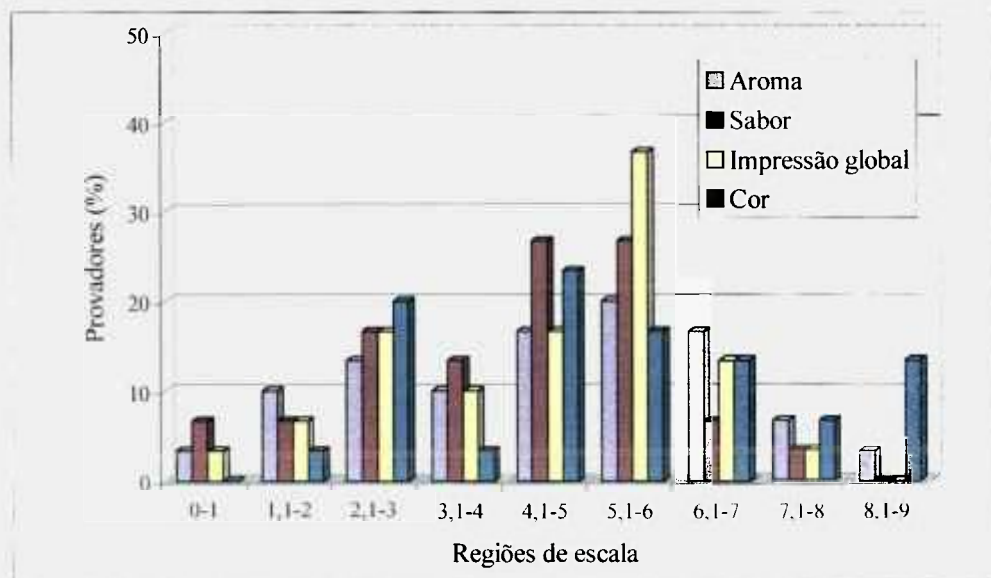


Figura 23 - Distribuição das notas dadas pelos provadores (%) em relação à escala hedônica, para a amostra comercial carioca irradiada em tonel de madeira.

Na figura 22 observa-se uma maior concentração de notas na região de escala 4,1-5 para aroma, sabor e impressão global. Já para cor a maior concentração de notas foi na região de 6,1-7 na escala hedônica.

A figura 23 mostra haver uma maior concentração de notas na região de escala 5,1-6 para aroma, sabor e impressão global.

É importante salientar que, aparentemente houve um pequeno deslocamento das notas para a região de maior aceitabilidade, quando comparadas as amostras controles com as amostras irradiadas em tonéis de madeira.

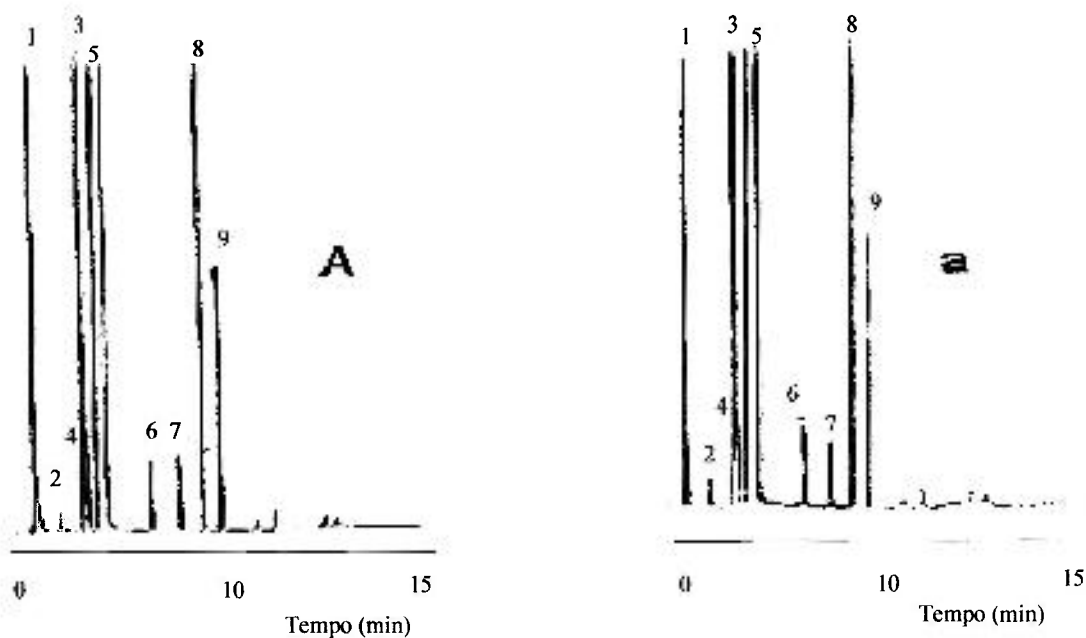
Segundo resultados de análises físico-químicas e testes sensoriais do experimento realizado por SILVA JUNIOR⁸¹ a irradiação do tonel de carvalho (185kGy por 27 horas) causou o desenvolvimento das qualidades sensoriais, relacionadas com o processo de envelhecimento, em maior intensidade que a observada em ancorote não irradiado. Ou então, que obteve efeitos semelhantes, em tempos menores, indicando ser a irradiação do tonel, uma alternativa válida para acelerar o processo de envelhecimento de aguardente de cana. Porém, a radiação aplicada diretamente na amostra de aguardente (0,3kGy por 45 segundos) não foi suficiente para causar alterações físico-químicas e sensoriais perceptíveis em relação ao aroma, sabor e impressão global. Os dados obtidos no presente trabalho confirmaram, de certa forma, aqueles encontrados por SILVA JUNIOR⁸¹.

5 CONCLUSÕES

- Houve correlação entre as doses de radiação gama aplicadas e os teores de compostos voláteis (acetaldeído, ésteres e álcoois superiores) das amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-destiladas contidas em tonéis de madeira e em todas as amostras comerciais.
- Embora tenha ocorrido um aumento dos teores de metanol em todas as amostras de aguardente, por ação da radiação, estes foram muito inferiores ao limite estabelecido pela Legislação Brasileira.
- Houve diminuição da graduação alcoólica e do pH quando as amostras foram irradiadas.
- Foi verificada uma leve descoloração das amostras por ação da radiação.
- De acordo com os resultados da análise sensorial, não houve diferença significativa entre as amostras, irradiadas ou não, em relação ao aroma, sabor e impressão global. Em relação à cor, no entanto, houve diferença significativa entre elas.

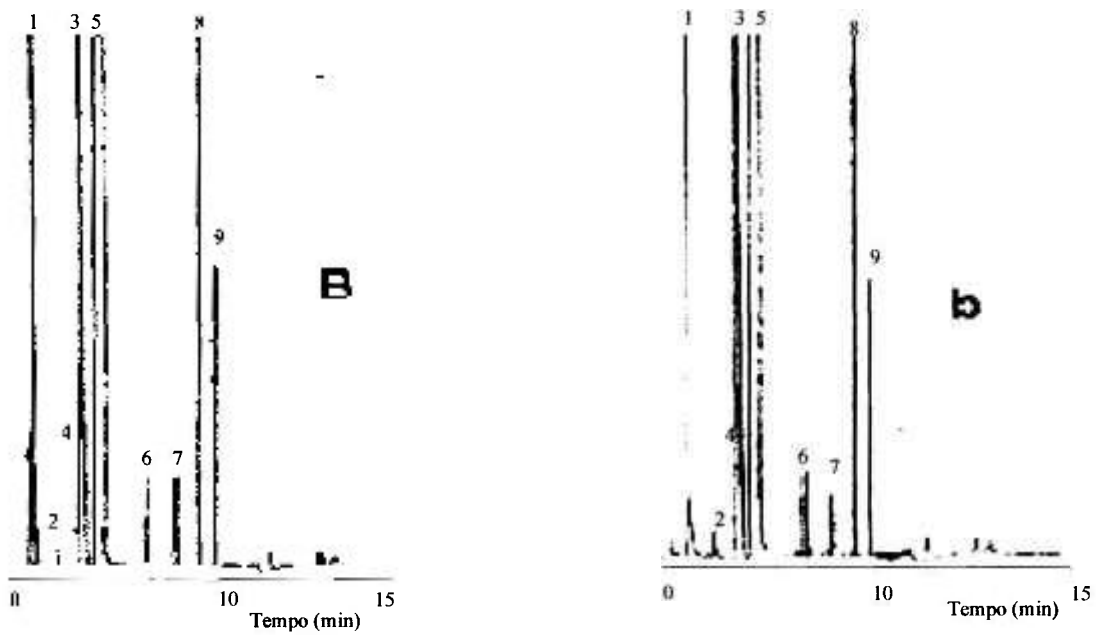
APÊNDICE 1

Abaixo, são apresentados os cromatogramas obtidos das amostras de aguardente não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.



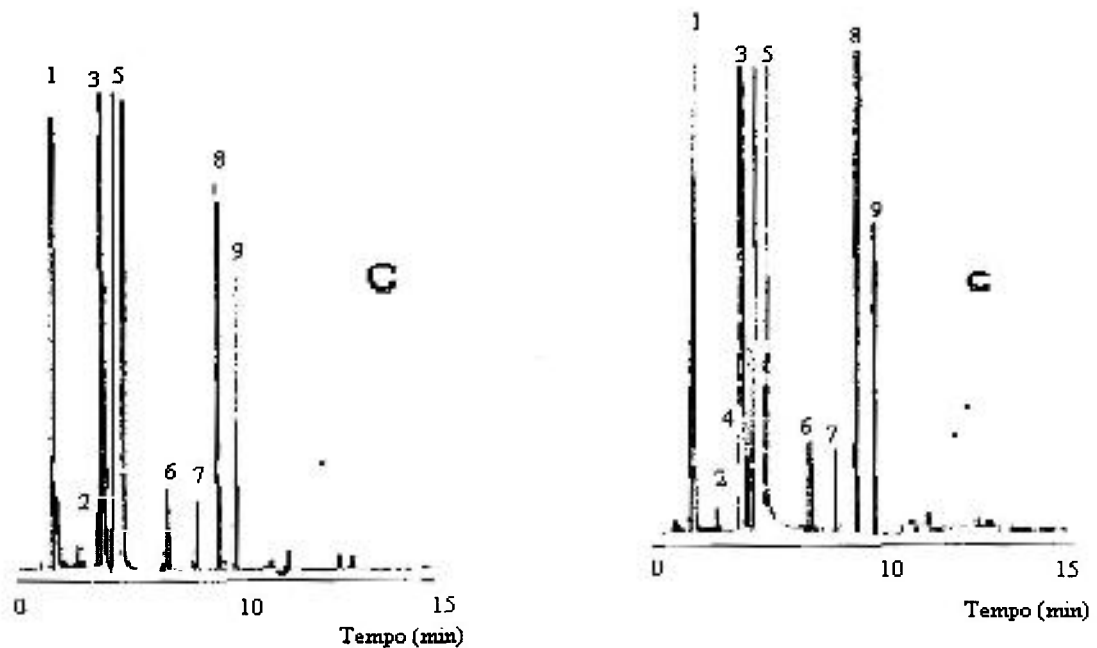
1. Acetaldeído 2. Acetona 3. Acetato de etila 4. Metanol 5. Etanol 6. n-propanol 7. Isobutanol
8. n-butanol 9. Isoamilico

Figura 1 - Cromatogramas de amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-destiladas (Indústria do ramo), armazenada em recipiente vidro (A) e tonel de madeira.



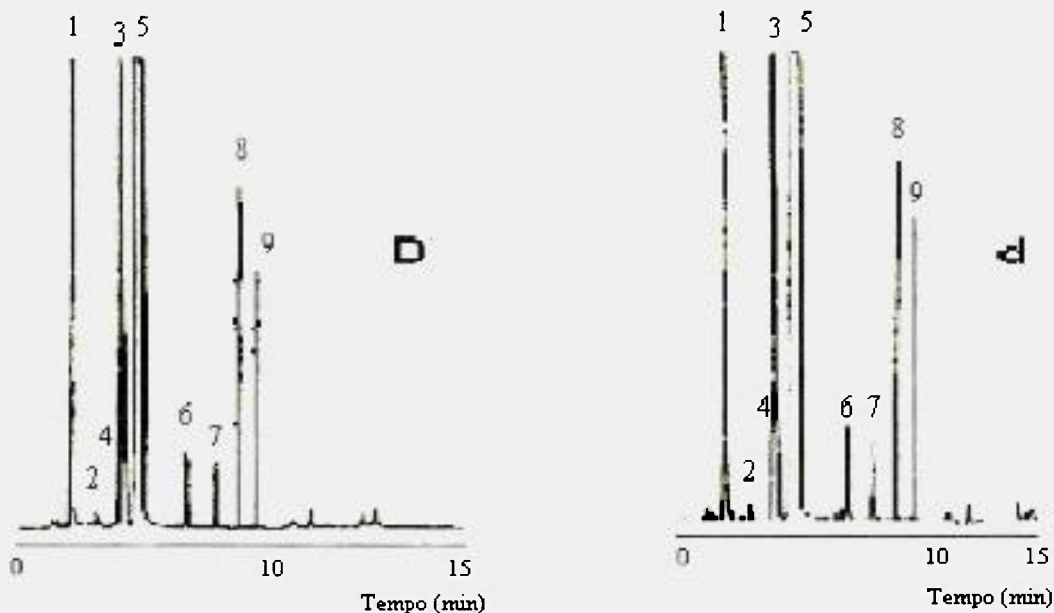
1. Acetaldeído 2. Acetona 3. Acetato de etila 4. Metanol 5. Etanol 6. n-propanol 7. Isobutanol
8. n-butanol 9. Isoamílico

Figura 2 - Cromatogramas de amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-destiladas (Indústria do ramo), irradiadas com 2kGy em recipiente de vidro (B) e tonel de madeira (b).



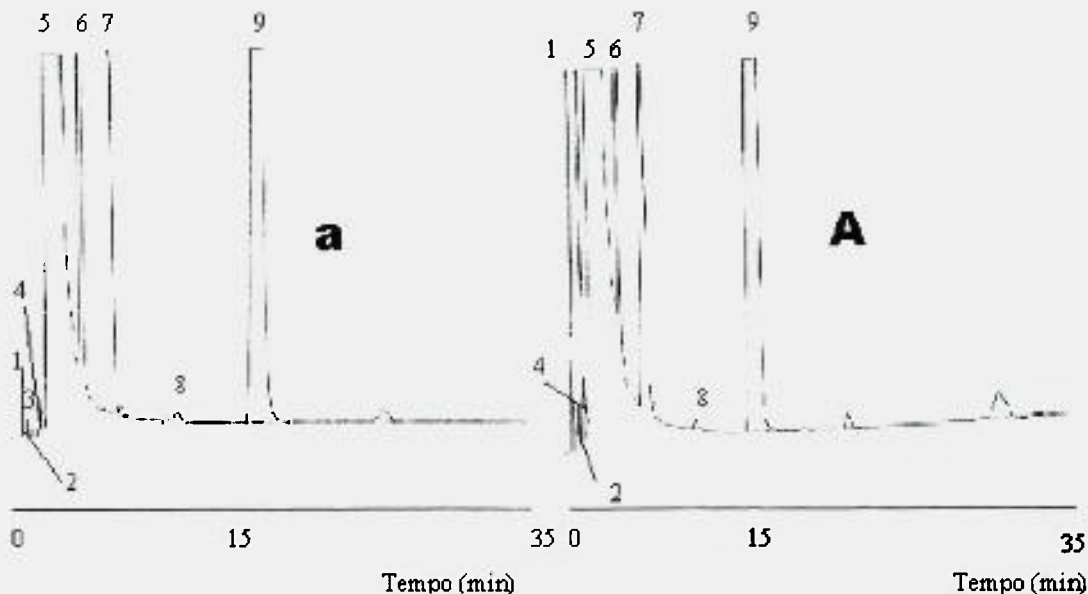
1. Acetaldeído 2. Acetona 3. Acetato de etila 4. Metanol 5. Etanol 6. n-propanol 7. Isobutanol
8. n-butanol 9. Isoamílico

Figura 3 - Cromatogramas de amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-destiladas (Indústria do ramo), irradiadas com 5kGy em recipiente de vidro (C) e tonel de madeira (c).



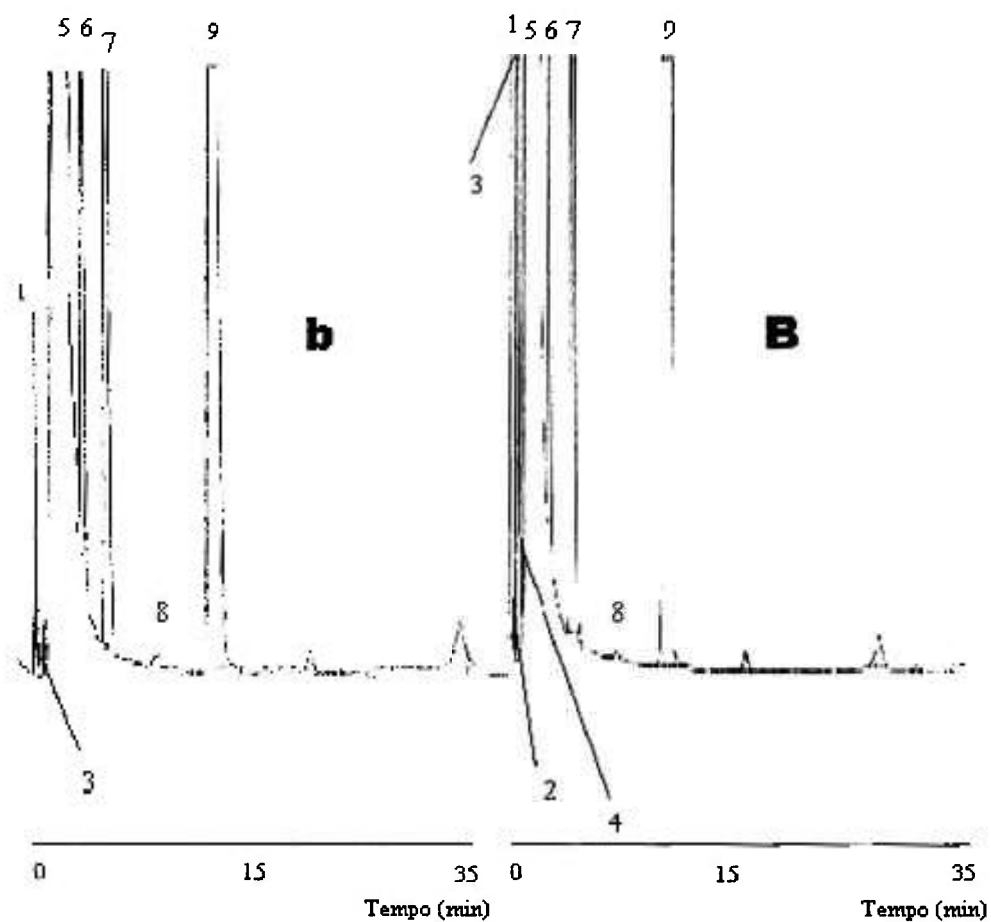
1. Acetaldeído 2. Acetona 3. Acetato de etila 4. Metanol 5. Etanol 6. n-propanol 7. Isobutanol
8. n-butanol 9. Isoamilico

Figura 4 - Cromatogramas de amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-distiladas (Indústria do ramo), irradiadas com 10kGy em recipiente de vidro (D) e tonel de madeira (d).



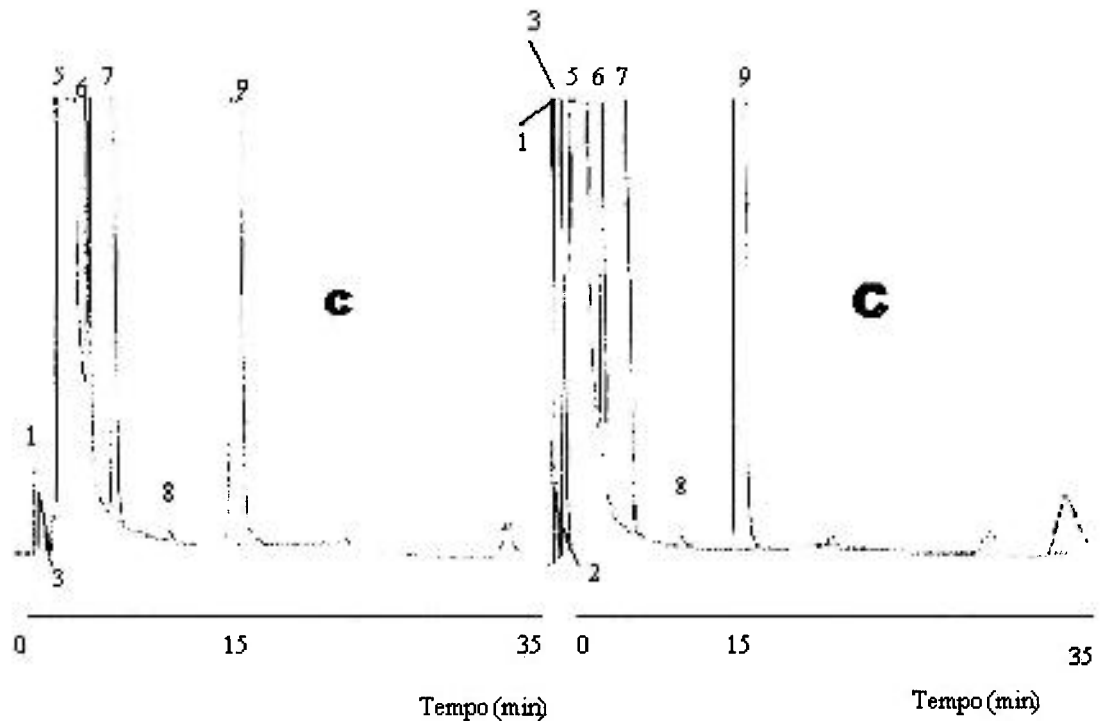
1. Acetaldeído 2. Acetona 3. Acetato de etila 4. Metanol 5. Etanol 6. n-propanol 7. Isobutanol
8. n-butanol 9. Isoamilico

Figura 5 - Cromatogramas de amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-distiladas (ESALQ), armazenadas em recipiente de vidro (a) e tonel de madeira (A).



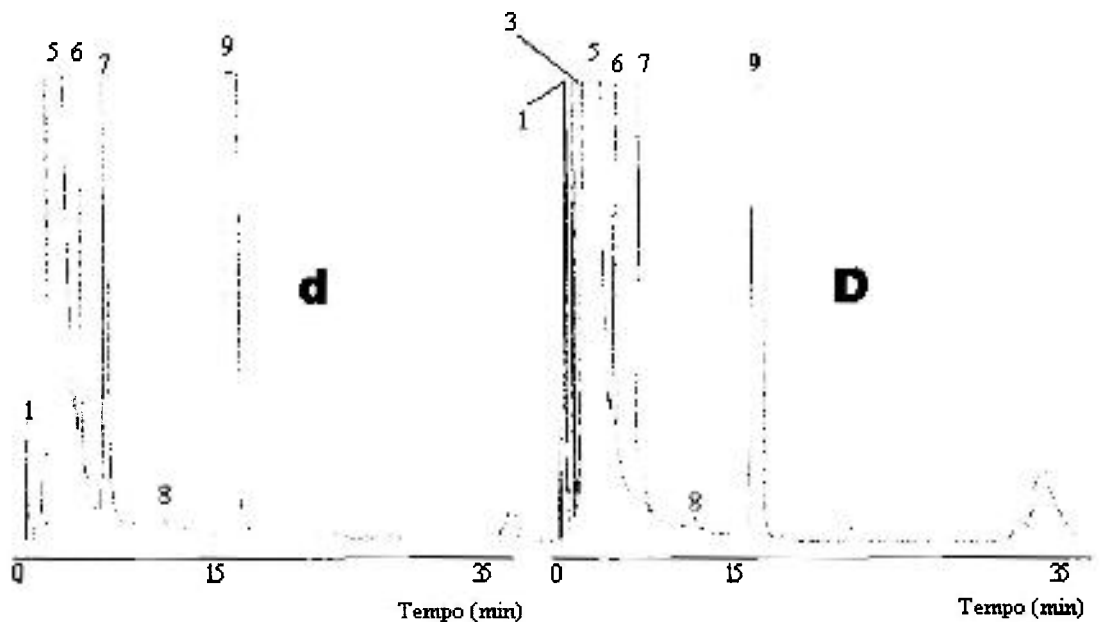
1. Acetaldeído 2. Acetona 3. Acetato de etila 4. Metanol 5. Etanol 6. n-propanol 7. Isobutanol
8. n-butanol 9. Isoamílico

Figura 6 - Cromatogramas de amostras de aguardente de cana de-açúcar recém-destiladas (ESALQ), irradiadas com 2kGy em recipiente de vidro (b) e tonel de madeira (B).



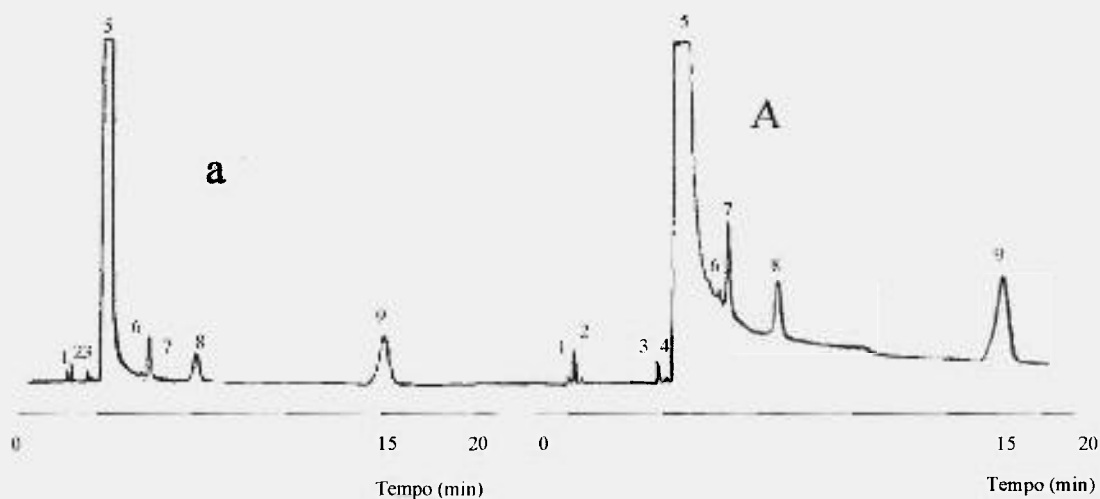
1. Acetaldeído 2. Acetona 3. Acetato de etila 4. Metanol 5. Etanol 6. n-propanol 7. Isobutanol
8. n-butanol 9. Isoamílico

Figura 7 - Cromatogramas de amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-destiladas (ESALQ), irradiadas com 5kGy em recipiente de vidro (c) e tonel de madeira (C).



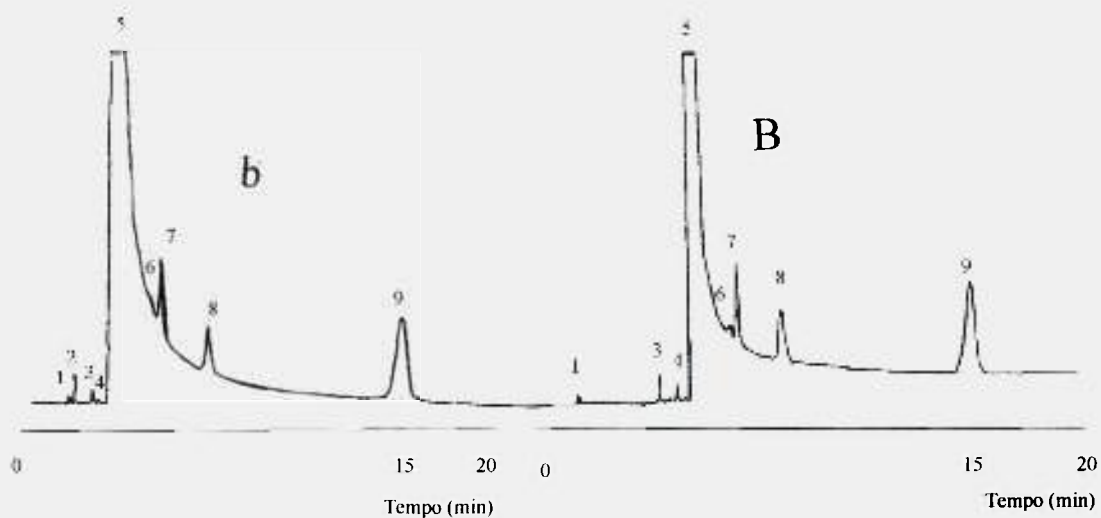
1. Acetaldeído 2. Acetona 3. Acetato de etila 4. Metanol 5. Etanol 6. n-propanol 7. Isobutanol
8. n-butanol 9. Isoamílico

Figura 8 - Cromatogramas de amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-destiladas (ESALQ), irradiadas com 10kGy em recipiente de vidro (d) e tonel de madeira (D).



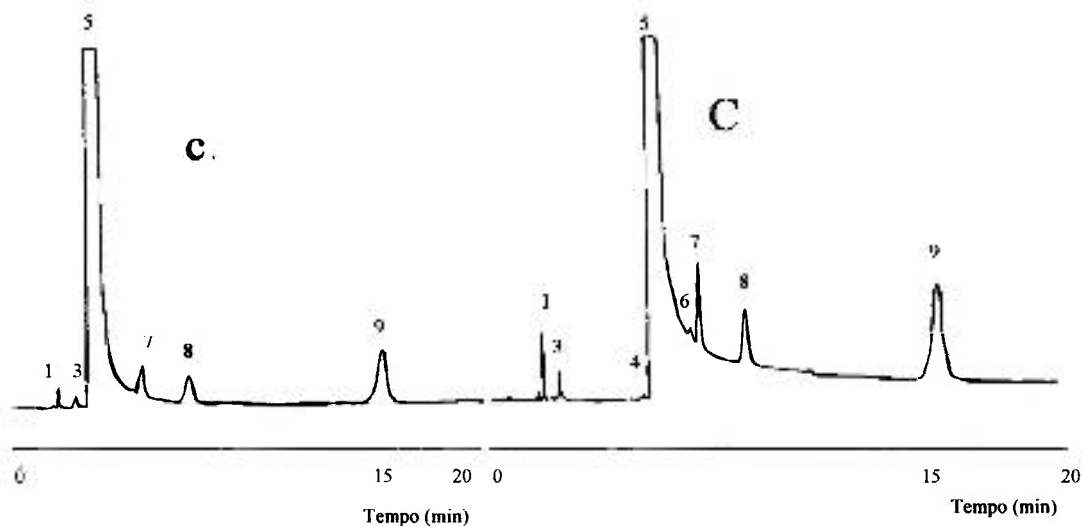
1. Acetaldeído 2. Acetona 3. Acetato de etila 4. Metanol 5. Etanol 6. n-propanol 7. Isobutanol
8. n-butanol 9. Isoamílico

Figura 9 - Cromatogramas de amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar paulista, armazenadas em recipiente de vidro (a) e tonel de madeira (A).



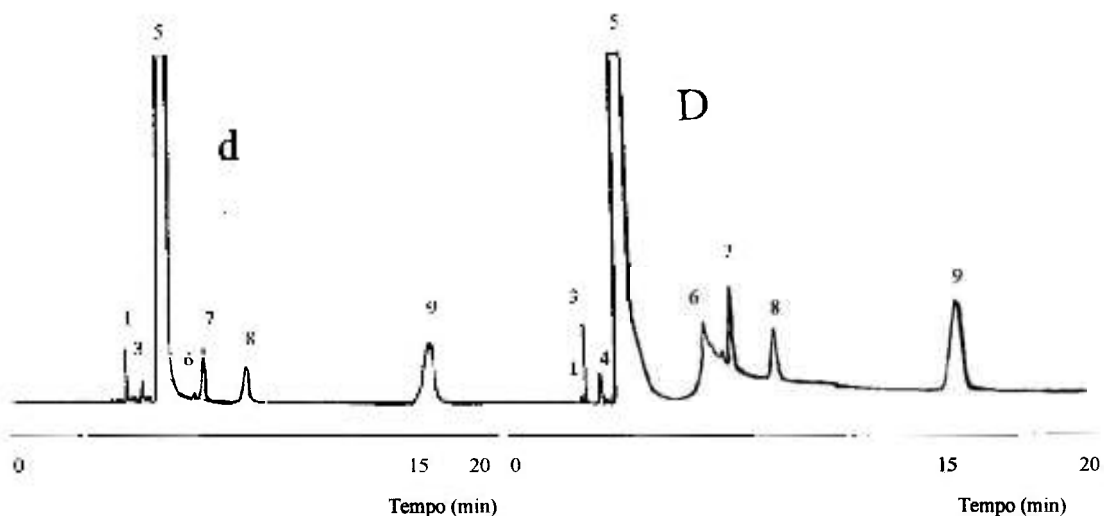
1. Acetaldeído 2. Acetona 3. Acetato de etila 4. Metanol 5. Etanol 6. n-propanol 7. Isobutanol
8. n-butanol 9. Isoamílico

Figura 10 - Cromatogramas de amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar paulista, irradiadas com 0,1kGy em recipiente de vidro (b) e tonel de madeira (B).



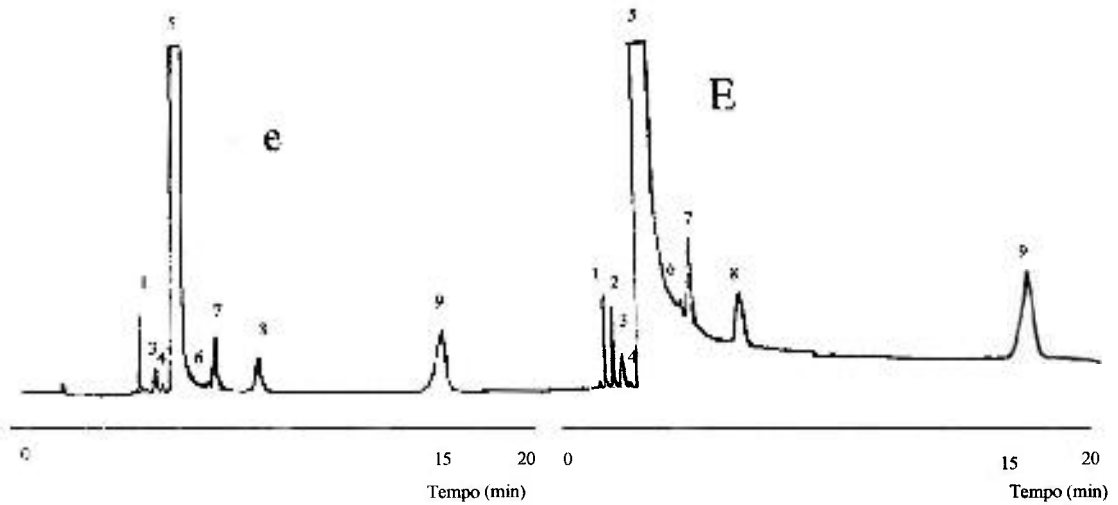
1. Acetaldeído 2. Acetona 3. Acetato de etila 4. Metanol 5. Etanol 6. n-propanol 7. Isobutanol
8. n-butanol 9. Isoamílico

Figura 11 - Cromatogramas de amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar paulista, irradiadas com 2kGy em recipiente de vidro (c) e tonel de madeira (C).



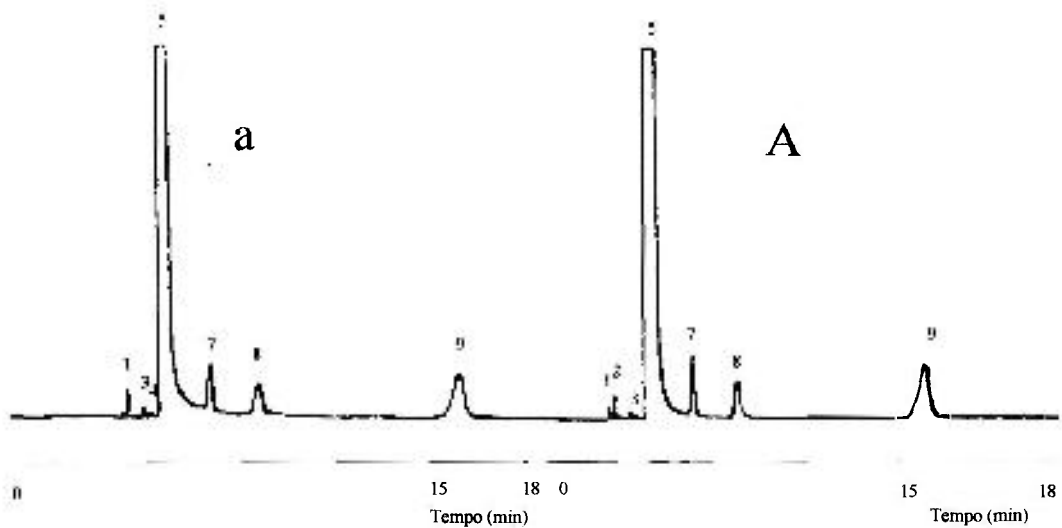
1. Acetaldeído 2. Acetona 3. Acetato de etila 4. Metanol 5. Etanol 6. n-propanol 7. Isobutanol
8. n-butanol 9. Isoamílico

Figura 12 - Cromatogramas de amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar paulista, irradiadas com 5kGy em recipiente de vidro (d) e tonel de madeira (D).



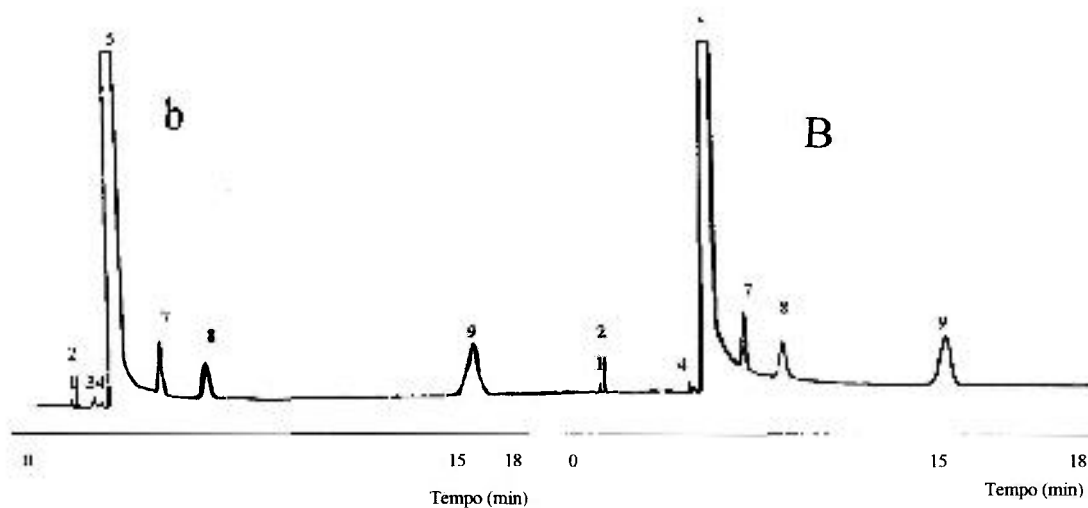
1. Acetaldeído 2. Acetona 3. Acetato de etila 4. Metanol 5. Etanol 6. n-propanol 7. Isobutanol
8. n-butanol 9. Isoamílico

Figura 13 - Cromatogramas de amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar paulista, irradiadas com 10kGy em recipiente de vidro (e) e tonel de madeira (E).



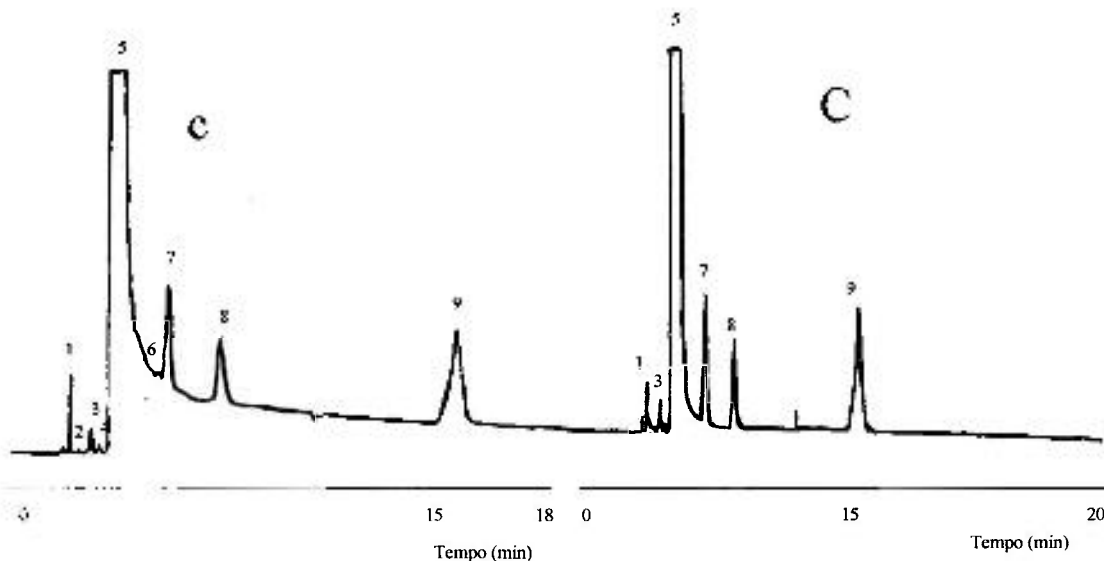
1. Acetaldeído 2. Acetona 3. Acetato de etila 4. Metanol 5. Etanol 6. n-propanol 7. Isobutanol
8. n-butanol 9. Isoamílico

Figura 14 - Cromatogramas de amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar cearense, armazenadas em recipiente de vidro (a) e tonel de madeira (A).



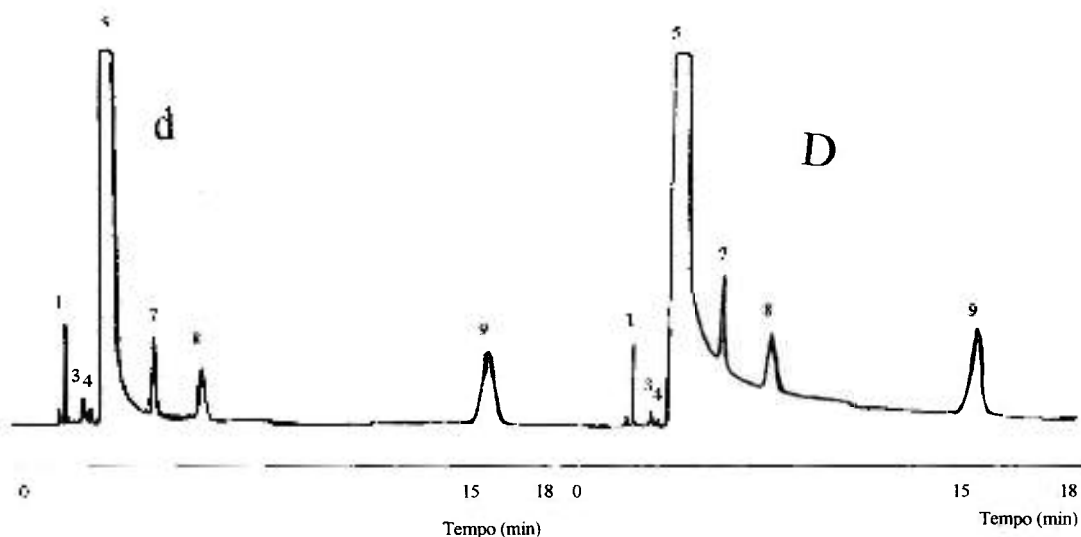
1. Acetaldeído 2. Acetona 3. Acetato de etila 4. Metanol 5. Etanol 6. n-propanol 7. Isobutanol
8. n-butanol 9. Isoamilico

Figura 15 - Cromatogramas de amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar cearense, irradiadas com 0,1kGy em recipiente de vidro (b) e tonel de madeira (B).



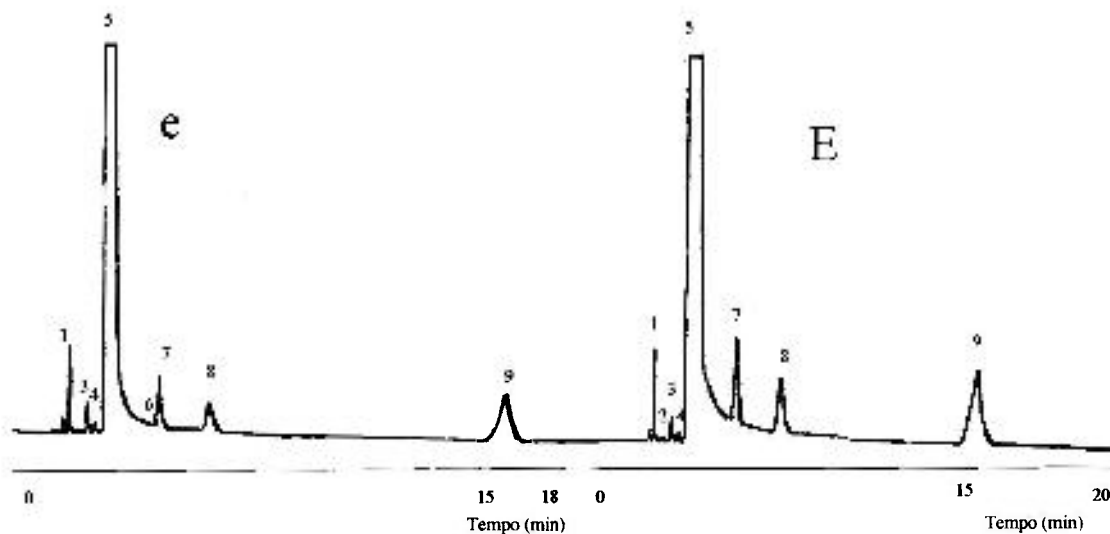
1. Acetaldeído 2. Acetona 3. Acetato de etila 4. Metanol 5. Etanol 6. n-propanol 7. Isobutanol
8. n-butanol 9. Isoamilico

Figura 16 - Cromatogramas de amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar cearense, irradiadas com 2kGy em recipiente de vidro (c) e tonel de madeira (C).



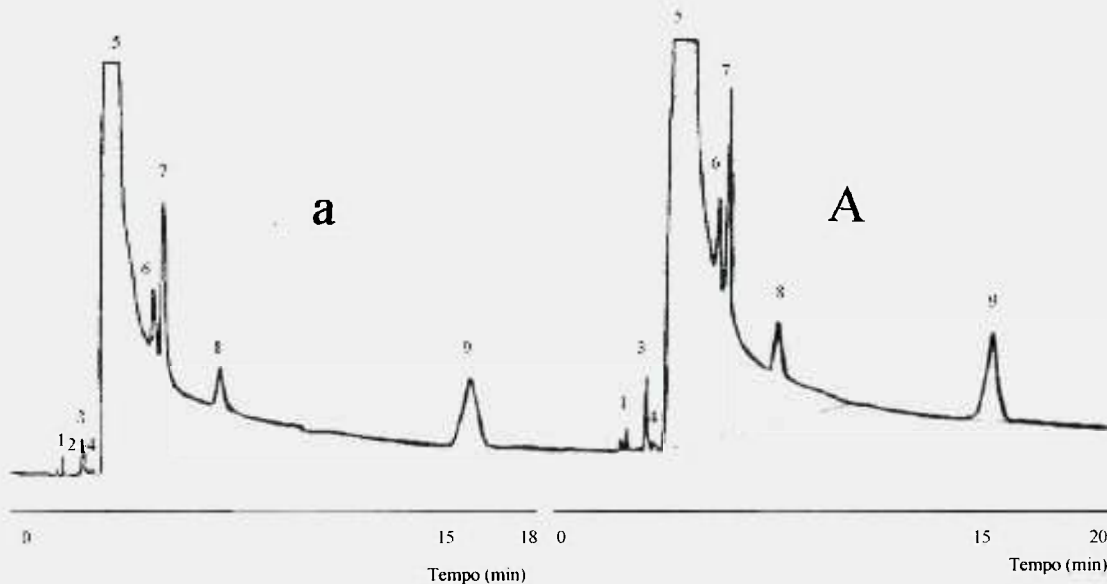
1. Acetaldeído 2. Acetona 3. Acetato de etila 4. Metanol 5. Etanol 6. n-propanol 7. Isobutanol
8. n-butanol 9. Isoamilico

Figura 17 - Cromatogramas de amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar cearense, irradiadas com 5kGy em recipiente de vidro (d) e tonel de madeira (D).



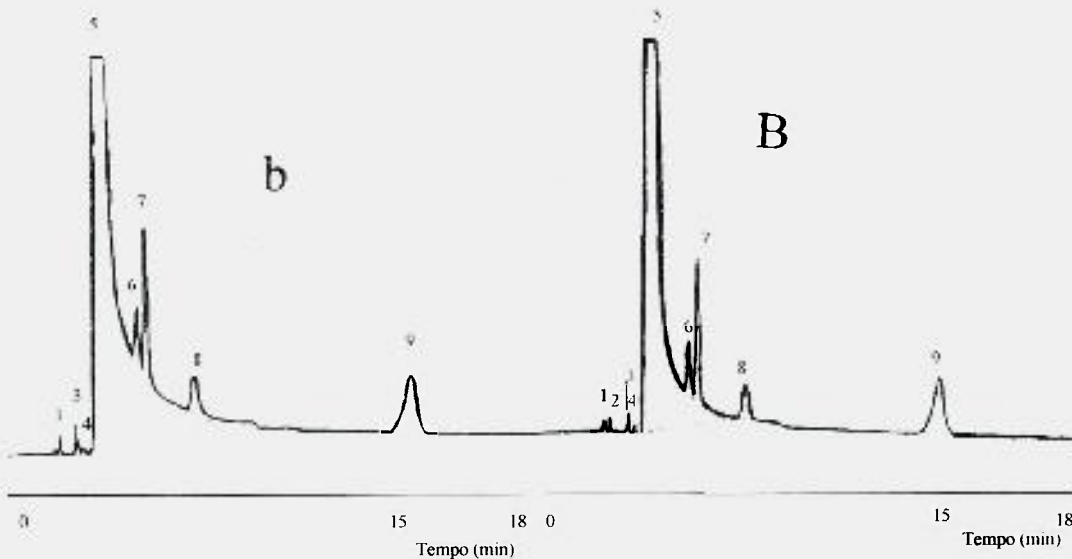
1. Acetaldeído 2. Acetona 3. Acetato de etila 4. Metanol 5. Etanol 6. n-propanol 7. Isobutanol
8. n-butanol 9. Isoamilico

Figura 18 - Cromatogramas de amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar cearense, irradiadas com 10kGy em recipiente de vidro (e) e tonel de madeira (E).



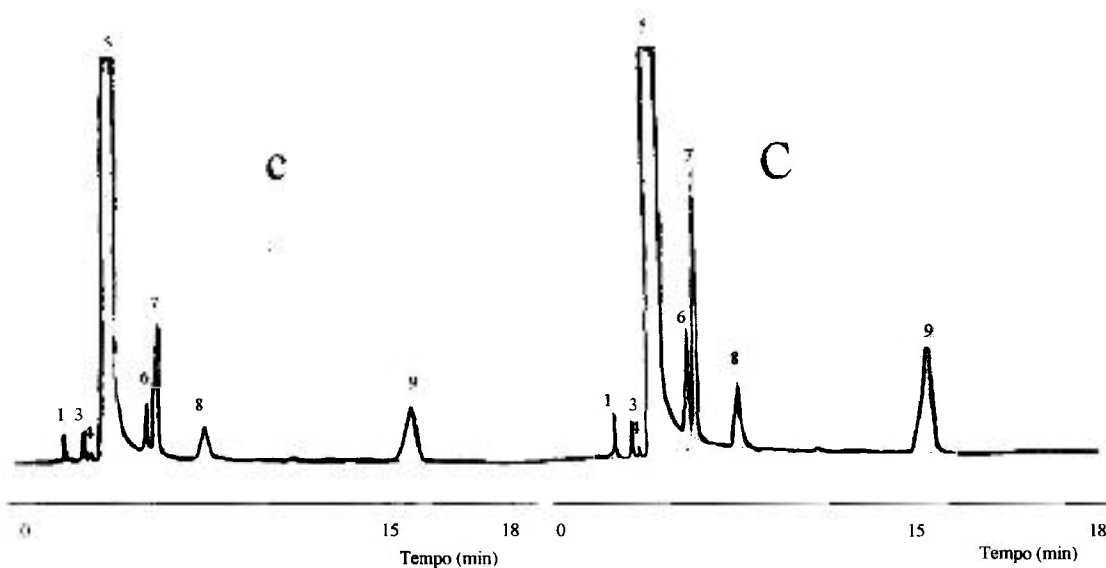
1. Acetaldeído 2. Acetona 3. Acetato de etila 4. Metanol 5. Etanol 6. n-propanol 7. Isobutanol
8. n-butanol 9. Isoamílico

Figura 19 - Cromatogramas de amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar carioca, armazenadas em recipiente de vidro (a) e tonel de madeira (A).



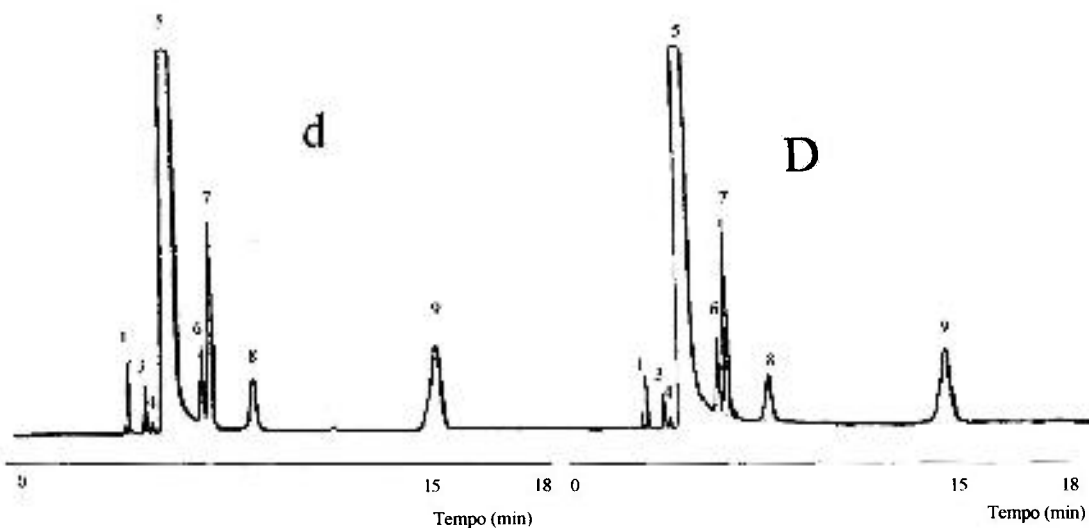
1. Acetaldeído 2. Acetona 3. Acetato de etila 4. Metanol 5. Etanol 6. n-propanol 7. Isobutanol
8. n-butanol 9. Isoamílico

Figura 20 - Cromatogramas de amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar carioca, irradiadas com 0,1kGy em recipiente de vidro (b) e tonel de madeira (B).



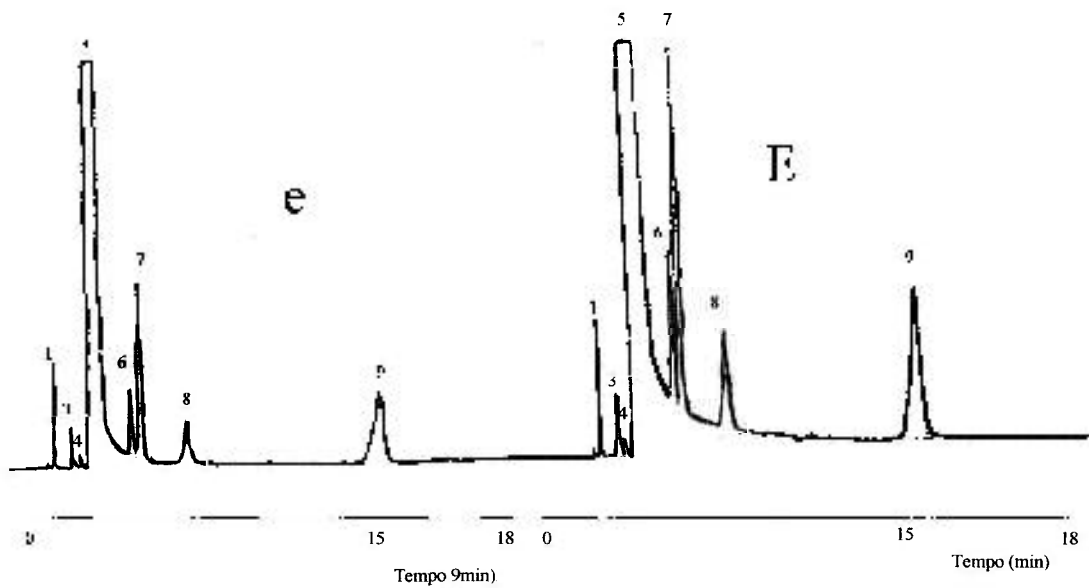
1. Acetaldeído 2. Acetona 3. Acetato de etila 4. Metanol 5. Etanol 6. n-propanol 7. Isobutanol
8. n-butanol 9. Isoamílico

Figura 21 - Cromatogramas de amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar carioca, irradiadas com 2kGy em recipiente de vidro (c) e tonel de madeira (C).



1. Acetaldeído 2. Acetona 3. Acetato de etila 4. Metanol 5. Etanol 6. n-propanol 7. Isobutanol
8. n-butanol 9. Isoamílico

Figura 22 - Cromatogramas de amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar carioca, irradiadas com 5kGy em recipiente de vidro (d) e tonel de madeira (D).



1. Acetaldeído
2. Acetona
3. Acetato de etila
4. Metanol
5. Etanol
6. n-propanol
7. Isobutanol
8. n-butanol
9. Isoamílico

Figura 23 - Cromatogramas de amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar carioca, irradiadas com 10kGy em recipiente de vidro (e) e tonel de madeira (E).

APÊNDICE 2

A seguir são apresentados os dados experimentais das análises cromatográficas para a quantificação dos compostos voláteis das amostras de aguardente de cana-de-açúcar. Cada medida foi repetida três vezes para obtenção do teor médio (Vide Resultados e Discussão).

Tabela 1 – Valores dos compostos voláteis das amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-destiladas (Indústria do ramo), não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tratamentos	Acetaldeído (g/100mL a.a.)	Ésteres (g/100mL a.a.)	Álcoois Superiores (g/100mL a.a.)
0kGy vidro	0,009	0,013	0,120
	0,008	0,014	0,139
	0,009	0,016	0,101
2kGy vidro	0,007	0,015	0,123
	0,010	0,017	0,115
	0,009	0,014	0,129
5kGy vidro	0,010	0,016	0,122
	0,013	0,017	0,130
	0,011	0,013	0,112
10kGy vidro	0,026	0,033	0,237
	0,026	0,031	0,244
	0,025	0,031	0,228
0kGy madeira	0,010	0,012	0,122
	0,010	0,010	0,114
	0,009	0,010	0,130
2kGy madeira	0,011	0,013	0,126
	0,011	0,014	0,123
	0,012	0,010	0,117
5kGy madeira	0,026	0,023	0,233
	0,024	0,025	0,240
	0,025	0,023	0,223
10kGy madeira	0,035	0,028	0,130
	0,036	0,026	0,228
	0,036	0,025	0,235

Tabela 2 – Valores dos compostos volatéis das amostras de aguardente de cana-de-açúcar recém-destiladas (ESALQ), não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tratamentos	Acetaldeído (g/100mL a.a.)	Ésteres (g/100mL a.a.)	Álcoois Superiores (g/100mL a.a.)
0kGy vidro	0,014	0,030	0,230
	0,016	0,033	0,223
	0,015	0,031	0,239
2kGy vidro	0,015	0,034	0,243
	0,013	0,035	0,251
	0,014	0,035	0,235
5kGy vidro	0,019	0,034	0,275
	0,016	0,036	0,269
	0,016	0,038	0,279
10kGy vidro	0,029	0,041	0,273
	0,028	0,038	0,269
	0,027	0,039	0,277
0kGy madeira	0,013	0,021	0,206
	0,009	0,023	0,200
	0,010	0,020	0,214
2kGy madeira	0,014	0,028	0,257
	0,018	0,029	0,261
	0,016	0,028	0,255
5kGy madeira	0,023	0,036	0,262
	0,020	0,033	0,257
	0,022	0,034	0,267
10kGy madeira	0,033	0,044	0,276
	0,033	0,042	0,263
	0,035	0,041	0,268

Tabela 3 – Valores dos compostos volatéis das amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar paulista, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tratamentos	Acetaldeído (g/100mL a.a.)	Ésteres (g/100mL a.a.)	Álcoois Superiores (g/100mL a.a.)
0kGy vidro	0,007	0,010	0,300
	0,011	0,013	0,306
	0,009	0,009	0,297
0,1kGy vidro	0,018	0,025	0,326
	0,014	0,021	0,331
	0,017	0,024	0,320
2kGy vidro	0,024	0,032	0,323
	0,022	0,028	0,331
	0,023	0,031	0,330
5kGy vidro	0,030	0,035	0,332
	0,025	0,036	0,339
	0,029	0,035	0,325
10kGy vidro	0,036	0,046	0,337
	0,030	0,043	0,341
	0,032	0,042	0,335
0kGy madeira	0,007	0,013	0,275
	0,011	0,016	0,280
	0,008	0,014	0,271
0,1kGy madeira	0,012	0,019	0,281
	0,009	0,013	0,276
	0,010	0,017	0,287
2kGy madeira	0,017	0,021	0,275
	0,018	0,018	0,278
	0,016	0,020	0,274
5kGy madeira	0,026	0,029	0,292
	0,021	0,028	0,291
	0,024	0,028	0,293
10kGy madeira	0,035	0,036	0,303
	0,031	0,032	0,292
	0,032	0,034	0,300

Tabela 4 – Valores dos compostos volatéis das amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar cearense, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tratamentos	Acetaldeído (g/100mL a.a.)	Ésteres (g/100mL a.a.)	Álcoois Superiores (g/100mL a.a.)
0kGy vidro	0,013	0,007	0,235
	0,009	0,011	0,229
	0,010	0,010	0,240
0,1kGy vidro	0,020	0,016	0,246
	0,017	0,013	0,240
	0,016	0,019	0,252
2kGy vidro	0,020	0,018	0,262
	0,017	0,020	0,258
	0,019	0,019	0,268
5kGy vidro	0,026	0,026	0,280
	0,020	0,021	0,289
	0,025	0,024	0,272
10kGy vidro	0,030	0,023	0,303
	0,025	0,027	0,297
	0,028	0,024	0,301
0kGy madeira	0,012	0,015	0,258
	0,009	0,010	0,249
	0,010	0,011	0,263
0,1kGy madeira	0,016	0,017	0,300
	0,013	0,014	0,288
	0,015	0,016	0,295
2kGy madeira	0,027	0,023	0,310
	0,021	0,028	0,306
	0,025	0,024	0,305
5kGy madeira	0,032	0,033	0,336
	0,028	0,037	0,344
	0,029	0,036	0,333
10kGy madeira	0,038	0,046	0,341
	0,041	0,040	0,338
	0,039	0,044	0,335

Tabela 5 – Valores dos compostos volatéis das amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar carioca, não irradiadas e irradiadas em recipiente de vidro e tonel de carvalho.

Tratamentos	Acetaldeído (g/100mL a.a.)	Ésteres (g/100mL a.a.)	Álcoois Superiores (g/100mL a.a.)
0kGy vidro	0,009	0,026	0,268
	0,005	0,020	0,274
	0,006	0,023	0,269
0,1kGy vidro	0,007	0,025	0,278
	0,008	0,023	0,273
	0,007	0,021	0,275
2kGy vidro	0,020	0,040	0,335
	0,018	0,036	0,340
	0,019	0,037	0,335
5kGy vidro	0,020	0,040	0,335
	0,018	0,036	0,340
	0,019	0,037	0,335
10kGy vidro	0,034	0,058	0,421
	0,035	0,052	0,426
	0,034	0,054	0,419
0kGy madeira	0,009	0,028	0,258
	0,005	0,026	0,261
	0,006	0,026	0,255
0,1kGy madeira	0,009	0,029	0,280
	0,003	0,031	0,286
	0,004	0,029	0,276
2kGy madeira	0,014	0,033	0,302
	0,012	0,030	0,295
	0,013	0,029	0,297
5kGy madeira	0,022	0,042	0,312
	0,020	0,039	0,308
	0,021	0,040	0,316
10kGy madeira	0,038	0,040	0,321
	0,034	0,042	0,325
	0,035	0,039	0,323

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- ALMEIDA, M. E. W.; BARRETO, H. H. C. Determinação de álcoois superiores em aguardentes de frutas por cromatografia em fase gasosa. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, v.33, p.73-84, 1973.
- 2- AMERINE, M. A.; BERG, H. W.; CRUESS, W. V. *The technology of wine making. west port*. The AVI Publ.: 1972 apud BOZA, Y. E. A. G. *Influência da condução da destilação sobre a composição e a qualidade sensorial da aguardente de cana*. Piracicaba: 1996. 143p. Dissertação (Mestrado) Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Universidade de São Paulo.
- 3- ASKEW, B.; LISLE, D.B. Variation in the concentrations of higher alcohols, methanol and etyl acetate in brandies. *J. Sci. Food Agric.*, v.22, n. 2, p.102-104, 1971 apud BOZA, Y. E. A. G. *Influência da condução da destilação sobre a composição e a qualidade sensorial da aguardente de cana*. Piracicaba: 1996. 143p. Dissertação (Mestrado) Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Universidade de São Paulo.
- 4- BALDWIN, S.; ANDREASEN, A. Congener development in bourbon whisky matured at various proofs for twelve year. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, v.57, n.4, p.940-950, 1974.
- 5- BEZERRA, C. W.B. *Caracterização química da aguardente de cana de açúcar: determinação de álcoois, ésteres e dos íons LI POT.+ , CA POT.2+ , MG POT. 2+ , CU POT. 2+ e HG POT.2+*. São Carlos: 1995. 53p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química. Universidade de São Paulo.

- 6- BONATO, P. S. Cromatografia gasosa. In: COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. *Introdução a métodos cromatográficos*. Campinas, S.P.: Unicamp, 1995. p. 141-238.
- 7- BRAGA, G. L.; COLLINS, C. H. *Introdução a métodos cromatográficos*. 3. ed. Campinas, S.P.: Unicamp, 1988.
- 8- BRASIL. Decreto nº 72.718, de 29 de agosto de 1973. Dispõe sobre normas gerais para a irradiação de alimentos. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília. D.F. 30 de agosto de 1973.
- 9- BRASIL. Decreto nº 2374, de 4 de setembro de 1997. Dispõe sobre registro, classificação, padronização, controle, inspeção e fiscalização de bebidas. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília. D.F. 5 de setembro de 1997.
- 10- BRASIL. Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos, da Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde. Portaria nº 09 de 08 de março de 1985. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília. D.F. 13 de março de 1985. Seção 1.
- 11- BRASIL. Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos, da Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde. Portaria nº 30 de 25 de setembro de 1989. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília. D.F. 28 de setembro de 1989. Seção 1.
- 12- BRASIL tem projeto para globalizar a cachaça. *O Estado de São Paulo*. São Paulo, 20 abr. 1998. p.10.

- 13- BREGVADZE, U. D.; SHIKHASHVILI, T. G. IR absorption spectra of brandy spirits. *Trudy, - Gruzinskii – Nauchno – Issledovatel'skii – Institut – Pshchevoi – Promyshlennosti*, v.5, p.3-6, 1971 apud SILVA JÚNIOR, L. S. *Avaliação físico-química e sensorial da cachaça durante o envelhecimento em ancorote de carvalho (Quercus sp) irradiado*. Araraquara: 1999.113p. Dissertação (Mestrado)- Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”.
- 14- CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J.B. Modificações físico-químicas e sensoriais em aguardente de cana durante o envelhecimento em tonel de carvalho (*Quercus alba* L.) *B.CEPPA Curitiba*, v.15, n.2, p.87-100, 1997.
- 15- CHAVES, J.B.P.; PÓVOA, M. E. B. A qualidade da aguardente de cana-de-açúcar. In: MUTTON, M. J. R.; MUTTON, M. A. (Eds.) *Aguardente de cana: Produção e qualidade*. Jaboticabal,S.P.: FUNEP, 1992. p.93-132.
- 16- CIOLA , R. *Introdução à cromatografia em fase gasosa*. São Paulo, S.P.: Edgard Blucher, 1973.
- 17- CIOLA, R. *Fundamentos da cromatografia a gás*. São Paulo, S.P.: Edgard Blucher,1985.
- 18- DAVID, D.J. *Gas chromatographic detectors*. New York, N.Y.: Wiley, 1974
- 19- DAUDT, C. E.; OUGH, C. S. Efeitos da variedade de microorganismos, temperatura, SO₂ e variedade de uva sobre a formação de álcoois superiores. *Rev. Bras. Tecnol.*, v.6, n.4, p.301-305, 1975.
- 20- DEL MASTRO, N. L. Alimentos esterilizados para uso em hospitais e rações militares. *Rev. Bras. Pesqui. Desenvol.*, v.2, n.1, p.1-4, 1999.

- 21- DEL MASTRO, N. L.; GIMENES, J. J.; VILLAVICENCIO, A. L. C. H. Influence of gamma radiation on ethanol production from yeast. *Rev. Bras. Pesqui. Med. Biol.*, v.21, p.375-377, 1988.
- 22- DIAS, S.; MAIA, A.; NELSON, D. Efeito de diferentes madeiras sobre a composição da aguardente envelhecida. *Cienc. Technol. Aliment.*, v.18, n.3, p.331-334, 1998.
- 23- DIEHL, J. F. *Safety of Irradiated Foods*. 1 ed. New York, N. Y. :Marcel Dekker. p. 272-310, 1990.
- 24- DIEHL, J. F. Will irradiation enhance or reduce food safety? *Food Policy*, v.18 p.143-151, 1993.
- 25- DOTT, W.; HEINZEL, M.; TRUPER, H. G. Sulfite formation by wine yeast. *Arch. Microbiol.*, v.107, n.3, p.289-292, 1976.
- 26- DZHANPOLADYAN, L. M.; PETROSYAN, T. S. L. Ageing of oak wood under the influence of Uv-rays. *Izdatel'stvo-Nauka*, Moscow, p.47-55, 1972 apud SILVA JÚNIOR, L. S. *Avaliação físico-química e sensorial da cachaça durante o envelhecimento em ancorote de carvalho (Quercus sp) irradiado*. Araraquara: 1999. 113p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho".
- 27- DZHANPOLADYAN, L. M.; PETROSYAN, T. S. L. et al. Method for producing agent for acceleration of brandy maturation. USSR – Patent, 1971 apud SILVA JÚNIOR, L. S. *Avaliação físico-química e sensorial da cachaça durante o envelhecimento em ancorote de carvalho (Quercus sp) irradiado*. Araraquara: 1999. 113p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho".

- 28- FARIA, J. B.; LOURENÇO, E. J. Influência do cobre na qualidade das aguardentes de cana (*Saccharum officinarum*,L.). *Alim. Nutr.*, v.2, p.93-100, 1990.
- 29- FARIA, J. B.; FRANCO, D. W.; CARDELLO, H. M. A. B.; BÔSCOLO, M.; LIMA NETO, B. S. Avaliação sensorial de aguardente de cana (*Saccharum officinarum*, L.) durante o envelhecimento em tonéis de carvalho (*Quercus* sp.) *Rev. Bra. Anal. Alim.*, v.1, p.7-14, 1995.
- 30- GARRICK, C. C. Developments in the brewing industry. *Food Technol. Aust.*, v.32, n.7, p.346-350, 1980.
- 31- GODOY, A. *Avaliação dos microorganismos da fermentação alcoólica e seus efeitos sobre a qualidade das aguardentes*. Jaboticabal: 1992. 93p. (Iniciação Científica) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho".
- 32- GUOZHU, L.; XIAOLING, H. A Study on the wine-date preservation using Co-60, γ , gamma. In: INTERNATIONAL MEETING IN RADIATION PROCESSING, 8, Sept. 13-18, 1992, Beijin. *Proceedings...Radiat. Phys. Chem.*, v.42, p.101, 1992.
- 33- GUTIERREZ, L. E. Produção de álcoois superiores por linhages de *Saccharomyces* durante a fermentação alcoólica. *Scientia Agricola*, v.50, n.3, p.464-472, 1993.
- 34- GUYMON, J. F. Higher alcohols in beverage brandy. *Wines & Vines*, v.53, n.1, p.37-40, 1972.
- 35- GUYMON, J. F. Chemical aspects of distilling wines into brandy. In: WEBB, A. D. (Ed.) *Chemistry of Winemaking*. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1974, p.232-253.

- 36- HASHIZUME, T. Considerações sobre ésteres nas bebidas alcoólicas. *Instruções Técnicas*, n.9, p.109-121, 1976.
- 37- INTERNATIONAL CONSULTIVE GROUP ON FOOD IRRADIATION. *Training manual on operation of food irradiation facilities*, Vienna, 1992. (Documento n.14)
- 38- INTERNATIONAL CONSULTIVE GROUP ON FOOD IRRADIATION. *Draft recommended international code of good irradiation practice*. Vienna: [s.d.]. (ICGFI/XVI/WP-5)
- 39- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 3 ed. São Paulo, SP: O Instituto, 1985.
- 40- KILLIAN, E.; OUGH, C. S. Fermentation esters-formation and retention as affected by fermentation temperature. *Am. J. Enol. Vitic.*, v.30, n.4, p.301-305, 1979.
- 41- KITSON, F. G.; LARSEN, B. S.; Mc EWEN, C. M. *Gas chromatography and mass spectrometry: A practical guide*. San Diego, CA: Academic, 1996.
- 42- KNABEL, S. J. Food-borne illness: Role of home food handling practices. *Food Technol.*, v.49, p.119-131, 1995.
- 43- KOOIJ, J. V. Food preservation by irradiation. *Int. At. Energy Agency Bull.*, v.23, n.3, p-33-36, 1981.

- 44- KOZUB, G. I.; MAKSIMOVA, A. S.; SKORBANOVA, E. A.; MAMAKOVA, Z. A. Composition of volatile substances in sherry-type wines treated by UV and Ir rays. *Sadovodstvo – Vinogradarstvo-I-Vinodelie-Moldavii*, n.1, p.33-35, 1985 apud SILVA JÚNIOR, L. S. *Avaliação físico-química e sensorial da cachaça durante o envelhecimento em ancorote de carvalho (*Quercus sp*) irradiado*. Araraquara: 1999. 113p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”.
- 45- LIMA, U. A. *Estudos dos principais fatores que afetam os componentes do coeficiente não álcool das aguardentes de cana*. Piracicaba: 1964. 141p. (Provimento de Cátedra) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- 46- LIMA, U. A. Aguardentes. In Aquarone, E.; Lima, U A.; Borzani, V. *Alimentos e Bebidas produzidos por Fermentação*. São Paulo, S.P.: Edgard Blucher, 1983. p.79-103.
- 47- LLISTÓ, A. M. S. M.; SOUZA, L. G.; MISCHAN, M. M. Alguns componentes do coeficiente não-álcool das aguardentes de cana: Ésteres. *Brasil Açúcareiro*, v.92, n.5, p.341-346, 1979.
- 48- LOAHARANU, P. Cost/benefit aspects of food irradiation: A summary of the report and recommendations of working group of the Food and Agriculture Organization, International Atomic Energy Agency, World Health Organization, *Food Technol.*, v.1, p.104-108, 1994.
- 49- LOAHARANU, P. Food irradiation in developing countries: A practical alternative. *Int. At. Energy Agency Bull.*, v.1, p. 30-34, 1994.

- 50- LOAHARANU, P. Status of food irradiation worldwide. *Preharambeno-technol.Biotehmol.* v.30, n.4, p.131-134, 1992.
- 51- MAGA, J. A. The contribution of wood to flavor of alcoholic beverages. *Food Rev. Int.*, v.5, p. 39-99, 1989.
- 52- MAIA, A .B. Componentes secundários da aguardente. *STAB*, v.12, n.6, p.29-34, 1994.
- 53- MANITTO, P.; CHIALVA, F.; SPERANZA, G.; RINALDO, C. Absolute stereochemistry and enantiometric excess of 2-butanol in distilled spirits of different origin. *J. Agric. Food Chem.*, v.42, n.4, p.886-889, 1994.
- 54- MARCELLINI, P. S. *Análise descritiva quantitativa de aguardentes de cana (Saccharum spp) comerciais e destiladas em alambiques de cobre e aço-inoxidável.* Araraquara: 2000. 77p. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".
- 55- MARGALITH, P.; SCWARTZ, Y. Flavor and microorganisms. *Adv. Appl. Microbiol.*, v.12, p.35-88, 1970.
- 56- MC NAIR, M. H. *Cromatografia de gases.* Washington, D.C.: The General Secretariat of the Organization of American States, 1981.
- 57- MORAES, M. A. C. *Métodos para avaliação sensorial de alimentos.* 6.ed. Campinas, S.P.: FEA-UNICAMP, 1988.

- 58- MOY, G. Food-borne diseases and the preventive role of food irradiation. *Int. At. Energy Agency Bull.*, v.34, n.4, p.39-43, 1992.
- 59- MURTA, A. L. M.; KUGLER, W.; LINSIGEN, U. I. B.; BERG, R. G. Determinação da composição de aguardentes de cana de açúcar por cromatografia gasosa. *Arq. Biol. Tecnol.*, v.25, n.2, p.221-226, 1982.
- 60- NEVES, H. J. C. *Introdução à prática da cromatografia gás-líquido*. Lisboa: Universidade Nova Lisboa, 1980.
- 61- NISHIMURA, K.; MATSUYAMA, R. Identification of some flavor characteristic compounds in alcoholic beverages. In: Nykanen, L.; Lehtonen, P.(Eds.). *Flavour Research of Alcoholic Beverages*. Foundation of Biotechnol. Ind. Ferm. Res. Helsinki, Finland, 1985.
- 62- NÓBREGA, I. C.; SILVA, P. H. A. Presença de cobre em aguardente de cana. In CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 14, 1994, São Paulo. *Anais...* São Paulo: SBCTA, 1994. p.159.
- 63- NOVAES, F. V. Testes e análises realizados para assegurar a qualidade da aguardente brasileira. *Engarrafador Moderno*, n.46, p.24-27, 1996.
- 64- NYKANEN, L.; NYKANEN, I.; SUOMALAINEN, H. Distribution of esters produced during sugar fermentation between the yeast cell and medium. *J. Inst. Brew.*, v.83, p.32-34, 1977.

- 65- NYKANEN, L.; NYKANEN, I. Distilled Beverages. In Maarse, H. *Volatile Compounds in Food and Beverages*. New York: Marcell Dekker, 1991. Cap.15. apud BOZA, Y. E. A. G. *Influência da condução da destilação sobre a composição e a qualidade sensorial da aguardente de cana*. Piracicaba: 1996. 143p. Dissertação (Mestrado) Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Universidade de São Paulo.
- 66- NYKANEN, L.; PUPUTTI, E.; SUOMALAINEN, H. Volatile fatty acids in some brands of whisky, cognac and rum. *J. Food Sci.*, v.33, p.88-92, 1968.
- 67- "O novo símbolo do real". *Veja*, p. 104, 12/11/1997.
- 68- PACKOWSKI, G. W. Beverage spirits, distilled. In Kirk Othemer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. New York: John Wiley & Sons, 1978. v.3, p.830-863 apud BOZA, Y. E. A. G. *Influência da condução da destilação sobre a composição e a qualidade sensorial da aguardente de cana*. Piracicaba: 1996. 143p. Dissertação (Mestrado) Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Universidade de São Paulo.
- 69- PETROSYAN, P. L.; DZHANPOLADYAN, L. M.; KHACHOYAN, A. V.; DAVTYAN, I. A. Treatment of oak wood and oak barrels with UV rays. *Vinodelie-I-Vinogradarstvo-SSSR*; p.48-49, 1986 apud SILVA JÚNIOR, L. S. *Avaliação físico-química e sensorial da cachaça durante o envelhecimento em ancorote de carvalho (*Quercus* sp) irradiado*. Araraquara: 1999. 113p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho".
- 70- PIGOTT, J. R. SHARP, R.; DUNCAN, R. E. B. (Eds.). *The Science and Technology of Whiskies*. Essex: Longman, 1989.

- 71- PINGA sem ressaca. *Alimentos & Tecnologia*, v.3, n.20, p.42-45, 1988 apud BOZA, Y. E. A. G. *Influência da condução da destilação sobre a composição e a qualidade sensorial da aguardente de cana*. Piracicaba: 1996. 143p. Dissertação (Mestrado) Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Universidade de São Paulo.
- 72- PUECH, J. L. et al. Vieillessement de Cognac. *Sciences des Aliments*. v.4, n.1, p.66-80, 1983 apud MAIA, A. B.. Componentes secundários da aguardente. *STAB*, v.12, n.6, p. 29-34, 1994.
- 73- RAMSAY, C. M.; BERRY, D. R. Effect of temperature and pH on the formation of higher alcohols, fatty acids and esters in the malt whisky fermentation. *Food Microbiol.*, v.1, p.117-121, 1984.
- 74- REAZIN, G. H. Chemical mechanisms of whisk maturation. *Am. J. Enol. Vitic.*, v.32, p.283-289, 1981.
- 75- REDD, G.; PEPLER, H. J, Yeast Technology. Westport: AVI Publ., 1973 apud MAIA, A. B. Componentes secundários da aguardente. *STAB*, v.12, n.6, p. 29-34, 1994.
- 76- RIBEREAU-GAYON, J. *Contribution à l'étude des oxydations et réductions dans les vins*. 2. ed. Bordeaux: Delmas, 1933.
- 77- ROSE, A. H. *Alcoholic beverages*. London: Academic, 1977.
- 78- SAS Institute. *SAS User's Guide: statistics*. Cary, N.C.: SAS Inst., 1993.
- 79- SANTIN, M. *Food irradiation: A guidebook*. Lancaster, PA: Technomic, 1993.

- 80- SANWA SHURUI COMPANY; EIM ELÉCTRIC COMPANY; T. Igisu; T. Omori; M. Shimoda. *Process for manufacturing alcoholic liquors well-aged quality within a short period of time utilizing ultrasonic vibration*. European Pat., 1989.
- 81- SILVA JÚNIOR, L. S. *Avaliação físico-química e sensorial da cachaça durante o envelhecimento em ancorote de carvalho (Quercus sp) irradiado*. Araraquara: 1999. 113p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho".
- 82- SIMPSON, A .C. Manufacture of brandy. *Process Biochem.*, v.6, n.2, p.25-27, 1971.
- 83- SINGLETON, V. L.. Changes in quality and composition produced in wine by cobalt-60 gamma irradiations. *Food Technol.*, v.17, p.112-115, 1963.
- 84- SINGLETON, V. L. Some aspects of the wood container as a factor wine maturation. In: WEBB, A. D. (Ed.) *Chemistry of Winemaking*. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1974. p.254-277.
- 85- SOUZA, L. G.; LLISTÓ, A. M. S. M. Alguns componentes do coeficiente não-álcool das aguardentes de cana. Determinação por cromatografia em fase gasosa. *Brasil Açucareiro*, v.91, n.13, p.13-16, 1978.
- 86- SPIEGEL, M. R. *Estatística*. 3 ed. São Paulo, S.P.: Makron, 1994.
- 87- STONE, H; SIDEL, J. *Sensory evaluation practices*. New York, N. Y.: Academic, 1993.
- 88- SUOMALAINEN, H. Yeast and its effect on the flavour of alcoholic beverages. *J. Inst. Brew.*, v.77, n.2, p.164-177, 1971.

- 89- SUOMALAINEN, H.; LEHTONEN, M. The production of aroma compounds by yeast. *J. Ins. Brew.*, v.85, n.3, p.149-156,1979.
- 90- SUOMALAINEN, H.; NYKANEN, L.; ERIKSSON, K. Composition and consumption of alcoholic beverages. A review. *Am. J. Enol. Vitic.*, v.25, n.4, p.179-187, 1974.
- 91- TAKUO, H. Maturação e envelhecimento de vinhos. *Bol. Inst. Tecnol. Alim.*, n.51, p.1-13, 1977.
- 92- URBAIN, W. M. *Food Irradiation*. New York, N.Y: Academic, 1986.
- 93- WAINWRIGHT, T. Production of H₂S by yeasts: role nutrients. *J. Appl. Microbiol.*, v.34, n.1, p.161-171, 1971.
- 94- WEBB, A. D.; MULLER, C. J. Volatile aroma components of wines and other fermented beverages. *Adv. Appl. Microbiol.*, v.15, p.75-142, 1972.
- 95- WILDENRADT, H.L.; SINGLETON, V. L. The production of aldehydes as a result of oxidation of polyphenolic compounds and its relation to wine aging. *Am. J. Vitic.*, n.25, p.119-126, 1974.
- 96- WILLIAMS, A. A.; ROSSER, P. R. Aroma enhancing effects of ethanol. *Chemical Senses*, v.6, n.2, p.149-153, 1981 apud BOZA, Y. E. A. G. *Influência da condução da destilação sobre a composição e a qualidade sensorial da aguardente de cana*. Piracicaba: 1996. 143p. Dissertação (Mestrado) Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Universidade de São Paulo.

- 97- WHITING, G. C. Organic acid metabolism of yeast during fermentation of alcoholic beverages: A review. *J. Inst. Brew.*, v.82, n.2, p.84-92, 1976.
- 98- WORLD HEALTH ORGANIZATION. *La comestibilidad de los alimentos irradiados: Report of a joint Food and Agriculture Organization; International Atomic Energy Agency; World Organization Expert Committee*, Geneva: 1977. (Technical report series, 604).
- 99- WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Wholesomeness of irradiated food: Report of a joint Food and Agriculture Organization; International Atomic Energy Agency; World Organization Expert Committee*. Geneva: 1981. (Technical report series, 659).
- 100- WORLD HEALTH ORGANIZATION. *High-dose irradiation: Wholesomeness of food irradiated with doses above 10kGy: Report of a joint Food and Agriculture Organization; International Atomic Energy Agency; World Organization Study Group*. Geneva: 1999. (Technical report series, 890).
- 101- ZEE, J. A.; SIMARD, R. E.; CARBILLET, L.; LEBEL, C.; LIBER, E. Comparative composition of fusel oils in brandies made from six grape varieties and their relationship with sensory analysis. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, v.15, p.54-59, 1984 apud BOZA, Y. E. A. G. *Influência da condução da destilação sobre a composição e a qualidade sensorial da aguardente de cana*. Piracicaba: 1996. 143p. Dissertação (Mestrado) Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Universidade de São Paulo.