



ISSN: 1984-3151

COMPARAÇÃO DO PERFIL FÍSICO-QUÍMICO DE CACHAÇAS ENVELHECIDAS EM TONÉIS DE CARVALHO (*QUERCUS SP*) E AMBURANA (*AMBURANA CEARENSIS*)

COMPARISON OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROFILE OF AGED CACHAÇA IN OAK BARRELS (*QUERCUS SP*) AND AMBURANA (*AMBURANA CEARENSIS*)

**Wilder Douglas Santiago¹; Maria das Graças Cardoso²; Juliana de Andrade Santiago³;
Leonardo Milani Avelar Rodrigues⁴; Bruno Leuzinger da Silva⁵; Alex Rodrigues Silva
Caetano⁶**

- 1 Doutorando em Agroquímica. DQI/UFLA, 2014. Universidade Federal de Lavras - UFLA. Lavras, MG. wildaoquimica@msn.com
- 2 Doutora em Química. DQI/UFMG. Professora Associada do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras - UFLA. Lavras, MG. mcardoso@dqi.ufla.br
- 3 Doutoranda em Agroquímica. DQI/UFLA, 2014. Universidade Federal de Lavras - UFLA. Lavras, MG. juandrade_quimica@yahoo.com.br
- 4 Doutorando em Ciências dos Alimentos. DCA/UFLA, 2014. Universidade Federal de Lavras - UFLA. Lavras, MG. leonardomilani19@yahoo.com.br
- 5 Graduando em Química. DQI/UFLA, 2014. Universidade Federal de Lavras - UFLA. Lavras, MG. brunol2080@hotmail.com
- 6 Graduando em Química. DQI/UFLA, 2014. Universidade Federal de Lavras - UFLA. Lavras, MG. joalex@ig.com.br

Recebido em: 06/02/2014 - Aprovado em: 20/11/2014 - Disponibilizado em: 30/11/2014

RESUMO: A cachaça, tradicional e popular bebida brasileira, é o destilado mais consumido em nosso país. O conhecimento de sua composição química é importante, visto que os estudos dos compostos potencialmente tóxicos têm sido um fator determinante no controle de qualidade. O hábito do envelhecimento está se tornando uma prática comum entre os produtores que buscam agregar valores ao seu produto. Madeiras nativas vêm sendo usadas para o envelhecimento, substituindo a tradicional madeira de carvalho. O presente trabalho objetivou realizar um acompanhamento periódico da qualidade físico-química, quanto aos teores de grau alcoólico, acidez volátil, ésteres, aldeídos, álcoois superiores, furfural, metanol e cobre da cachaça no processo de produção e no envelhecimento em tonéis de carvalho (*Quercus sp*) e amburana (*Amburana cearensis*). A bebida foi produzida em um alambique artesanal, situado no sul do Estado de Minas Gerais. As análises físico-químicas foram realizadas de acordo com as especificações estabelecidas pelo Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Pelos resultados, foi possível observar que as médias das frações do destilado em estudo apresentaram resultados diferenciados quanto à composição química e mantiveram essa diferença ao longo do período de envelhecimento da cachaça em ambos os tonéis de madeira em estudo.

PALAVRAS-CHAVE: Cachaça. Perfil físico-químico. Envelhecimento.

ABSTRACT: *Cachaça, traditional and popular Brazilian spirit, it is the distilled more consumed in our country. The knowledge of its chemical composition is important, considering that studies of potentially toxic compounds have been a determinant factor in quality control. The habit of aging is becoming a common practice among producers to add value to their product. Native woods have been used for aging, replacing the traditional oak wood. The aim of the present study was to realize a periodic monitoring of physico chemical, for the levels of alcohol content, volatile acid, esters, aldehydes, higher alcohols, furfural, methanol and copper in the cachaça production process and aging in oak barrels (*Quercus sp*) and amburana (*Amburana cearensis*). The beverage was produced in an artisan distillery, located in Southern Minas Gerais State. The physicochemical analysis were performed according to the specifications established by the Ministry of Agriculture, Livestock and Food Supply (MAPA). According to the results, the mean fractions of the distilled samples showed different results regarding the chemical composition and this difference remained during the period of aging cachaça in both barrels studied.*

KEYWORDS: *Cachaça. Physical-chemical profile. Aging.*

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a cachaça é uma bebida consumida por todas as classes sociais, exigindo, portanto, um produto de melhor qualidade. Inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de aprimorar tanto a qualidade da matéria-prima e variedades de cana-de-açúcar quanto os cuidados durante o processo de produção da bebida, assim como o controle de compostos contaminantes (CARDOSO, 2013).

O Decreto Federal 4.851 de 2003, baseado na portaria 371 do Decreto original nº 2314, de 04/09/1997, dispõe sobre a padronização, classificação, registro, inspeção, produção e a fiscalização de bebidas. De acordo com esse decreto e complementado pela Instrução Normativa de nº 13, de 30/06/2005, Aguardente de Cana é a bebida com graduação alcoólica entre 38% e 54% v/v a 20 °C, obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar ou pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, podendo ser adicionada de açúcares em até 6,0 g L⁻¹, expressos em sacarose. Cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica entre 38% e 48% v/v a 20°C, obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, com características sensoriais peculiares, podendo ser adicionada de açúcares em até 6,0 g L⁻¹, expressos em sacarose. Visando a proteger a marca brasileira no

cenário internacional, o artigo 92 dessa Lei define que cachaça é um produto genuinamente brasileiro (BRASIL, 2005a).

No processo de fermentação do mosto de cana-de-açúcar, são formados diversos compostos, entre os quais o produto majoritário é o álcool etílico. Nesse mesmo processo, ocorre a formação de outros compostos, em menores quantidades, denominados de compostos secundários, tais como aldeídos, álcoois superiores, ésteres e ácidos orgânicos (CARDOSO, 2013).

Apesar da tradição e importância econômica dessa bebida, a cadeia produtiva da cachaça no país não é homogênea, havendo uma busca no desenvolvimento de tecnologias para aperfeiçoar e controlar a qualidade e a padronização da bebida nos aspectos físico-químicos e sensoriais. A produção de cachaça com qualidade requer conhecimentos científicos e tecnológicos apurados, competência, sensibilidade e dedicação (AQUARONE *et al.*, 2005; CARDOSO, 2013).

O hábito de envelhecimento está se tornando uma prática comum entre os produtores que buscam agregar valores ao seu produto, tornando-o mais competitivo no mercado (ANJOS *et al.*, 2011). O envelhecimento é responsável por melhorias nas características organolépticas da cachaça, tornando seu sabor mais agradável e suave. Durante o envelhecimento, são incorporadas à bebida

substâncias oriundas da madeira (ABREU-LIMA; MAIA; OLIVEIRA, 2005; ANJOS *et al.*, 2011).

Os recipientes utilizados para o envelhecimento são os barris e tonéis de madeira, que atuam como uma membrana semipermeável, permitindo a passagem de vapores de álcool e água, que ocorre dependendo das condições de umidade relativa e da temperatura do local de envelhecimento (ANJOS *et al.*, 2011; SANTIAGO *et al.*, 2012).

A madeira tradicionalmente usada para o envelhecimento da cachaça e outras bebidas destiladas no Brasil é o carvalho (*Quercus* sp). Apesar disso, várias madeiras de origem nativa brasileira têm sido utilizadas na confecção de barris e tonéis para o envelhecimento de cachaça. Entre as várias madeiras de origem nativa brasileira, uma das espécies que tem sido muito estudada quanto ao envelhecimento de cachaça é a amburana (*Amburana cearensis*), pertencente à família Leguminosae Papilonoideae (Fabaceae) e popularmente conhecida como Amburana, Cerejeira, Cumaru-do-ceará, Cumaré, Cumaru-das-caatingas, Imburana de cheiro e Umburana (CARDOSO, 2013; ANJOS *et al.*, 2011).

O presente trabalho objetivou realizar um acompanhamento periódico da qualidade físico-química, quanto aos teores de grau alcoólico, acidez volátil, ésteres, aldeídos, álcoois superiores, furfural, metanol e cobre, da cachaça no processo de produção e no envelhecimento em tonéis de carvalho (*Quercus* sp) e amburana (*Amburana cearensis*).

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 MATERIAL E MÉTODOS

2.1.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas foram produzidas no alambique da empresa Cachaça Artesanal João Mendes (JM), situada no município de Perdões/MG, no período da

safrade 2011. A variedade de cana empregada foi a SP80-1842 e o processo de fermentação foi realizado com fubá e, como micro-organismo, a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. De início foram coletadas as frações do destilado (“cabeça”, “coração” e “cauda”) para avaliar a qualidade da bebida antes do armazenamento. Após a destilação, a fração “coração” foi envelhecida em tonéis de carvalho (*Quercus* sp) e amburana (*Amburana cearensis*), ambos de 200 litros, nos quais foram estocados 130 litros da bebida em cada tonel. Os tonéis foram mantidos em galpão fechado com temperatura e umidade do ar não controladas, colocados na posição horizontal para possibilitar o maior contato da bebida com a madeira e distanciados de outros tonéis para possibilitar as trocas gasosas. Alíquotas de 2 litros foram coletadas a cada mês, por um período de 12 meses, e encaminhadas para a realização das análises físico-químicas.

2.1.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

As análises foram realizadas no Laboratório de Análises de Qualidade de Aguardentes do Departamento de Química (DQI) da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

As análises físico-químicas foram realizadas periodicamente, em triplicata, de acordo com as especificações estabelecidas pela Instrução Normativa nº 24, de 08/09/2005, do Ministério Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) (BRASIL, 2005b). Os parâmetros analisados foram o grau alcoólico, acidez volátil, ésteres, aldeídos, álcoois superiores, furfural, metanol, cobre e extrato seco.

2.1.2.1 GRAU ALCOÓLICO (GA)

Foi determinado destilando-se 250 mL das amostras e, posteriormente, o grau alcoólico foi medido

utilizando-se um densímetro eletrônico DensiMat Gibertini, a 20°C.

2.1.2.2 ACIDEZ VOLÁTIL (AV)

Foi determinada por meio da extração dos ácidos voláteis, empregando a técnica de arraste a vapor de água utilizando um destilador eletrônico Enochimico Gibertini. O extrato obtido foi titulado pelos métodos de titulação ordinários com hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹ em presença de fenolftaleína 1%. Os resultados obtidos foram expressos em miligramas de ácido acético por 100 mL de álcool anidro.

2.1.2.3 ÉSTERES (ES)

A determinação dos ésteres foi realizada por meio da titulação dos ácidos carboxílicos obtidos por transesterificação dos ésteres presentes nas amostras. A quantificação dos ésteres foi feita com base na hidrólise alcalina deles, presentes na cachaça, seguida da titulação dos ácidos liberados com solução padronizada de hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹. As quantidades encontradas foram expressas em miligramas de acetato de etila por 100 mL de álcool anidro.

2.1.2.4 ALDEÍDOS (AL)

A determinação da concentração de aldeídos foi realizada por meio de métodos iodométricos, titulando-se o SO₂ produzido durante a sequência de reações envolvidas nesse tipo de análise. A quantidade de aldeídos presente nas amostras foi expressa em gramas de aldeído acético por 100 mL da amostra ou por 100 mL de álcool anidro.

2.1.2.5 ÁLCOOIS SUPERIORES (AS)

Os álcoois superiores foram determinados pela adição de p-dimetilaminobenzaldeído (DMAB) e posterior acidificação das amostras com ácido sulfúrico concentrado. A quantidade total foi determinada por meio de medidas espectrofotométricas efetuadas a 540 nm, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-1601 PC. As quantidades desse composto foram determinadas mediante a construção de curvas analíticas de solução de álcoois superiores diluídos em água/etanol 1:1(v/v). A quantidade total desses compostos foi expressa em miligrama por 100 mL de álcool anidro.

2.1.2.6 FURFURAL (FU)

A quantificação do furfural foi realizada pela adição de anilina e ácido acético glacial às amostras, efetuando-se medidas espectrofotométricas a 520 nm, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-1601 PC. As quantidades desse composto foram obtidas pela construção de curvas analíticas de soluções-padrão de etanol/furfural. Os resultados obtidos foram expressos em miligramas de furfural por 100 mL de álcool anidro.

2.1.2.7 METANOL (ME)

Foi determinado por meio de medidas espectrofotométricas efetuadas a 575 nm utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu UV-1601 PC, após adição de permanganato de potássio 3% e posterior resfriamento das amostras. Sua determinação baseia-se na sua oxidação a formaldeído, o qual reage com o ácido cromotrópico em presença de ácido sulfúrico concentrado, formando um composto colorido. As quantidades foram determinadas por meio da construção de curvas analíticas de solução de etanol/metanol.

2.1.2.8 COBRE (CU)

A quantificação do cobre foi realizada por meio de medidas espectrofotométricas na região visível do espectro (Shimadzu UV-1601 PC) a 546 nm, comparado a valores de absorvância referentes a uma curva analítica previamente construída, utilizando-se sulfato de cobre como padrão primário. A análise de cobre ocorre após redução do Cu^{2+} presente na bebida a Cu^+ , formando posteriormente um complexo colorido com a solução de 2,2- diquinolilo em álcool isoamílico.

2.1.2.9 EXTRATO SECO (ES)

O extrato seco foi determinado utilizando-se métodos gravimétricos. Inicialmente, uma cápsula de alumínio foi previamente pesada em balança analítica. Em seguida, uma alíquota de 25 mL da amostra sem redestilar foi transferida para a cápsula e evaporada em banho-maria a 95°C por 3 horas. Após esse período, levou-se à estufa a 100°C por 30 minutos e, posteriormente, o material foi resfriado em dessecador. O resíduo sólido remanescente foi pesado em balança analítica (Marte/ AM - 220) e os resultados obtidos foram expressos em gramas de extrato seco por litro da amostra.

2.1.3 DELINEAMENTO ESTATÍSTICO

Foi utilizado o delineamento inteiramente casualizado (DIC) em esquema de parcelas subdivididas no espaço. Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, sendo as médias comparadas pelo teste de Schott Knott ao nível de 95% de confiança, usando-se o programa estatístico SISVAR (FERREIRA, 2011). Foi aplicada também a análise das componentes principais (ACP) para se averiguar e compreender a similaridade entre as amostras quanto aos parâmetros analisados ao longo do processo de

produção da bebida. Os resultados foram centrados em médias, para posterior análise. A análise foi realizada utilizando-se o programa CHEMOFACE (NUNES *et al.*, 2012).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1, estão representados os resultados obtidos para as avaliações físico-químicas das frações do destilado (“cabeça”, “coração” e “cauda”).

Pelos dados da Tabela 1, observa-se que as médias das frações do destilado em estudo apresentaram resultados diferenciados quanto à composição química. Assim, compostos mais voláteis e com maior afinidade com álcool/água tendem a estar presentes em maior quantidade nas primeiras frações da destilação, principalmente na fração “cabeça”.

As frações “cabeça” e “cauda” apresentaram quantidades inadequadas e fora dos limites estabelecidos pela legislação brasileira para alguns dos componentes analisados, não sendo, portanto, recomendado o seu consumo. Observa-se que a “cauda” apresentou graduação alcoólica abaixo dos limites estabelecidos pelo MAPA. Para a “cabeça”, constatou-se um excesso na graduação alcoólica, aldeídos e álcoois superiores.

Segundo Cardoso (2013), o processo de destilação é importante para separar os componentes voláteis (água, etanol, metanol, álcoois superiores, ácido acético, ésteres, aldeídos, gás carbônico, etc.) dos componentes fixos ou não voláteis, que são sólidos do mosto, células de leveduras, minerais, ácidos orgânicos e inorgânicos. Esses compostos se destilam pela temperatura de ebulição, afinidade com álcool/água e teor alcoólico no vapor da destilação, os quais favorecem a diferenciação da composição química de cada fração coletada durante a destilação da bebida.

Tabela 1
Avaliações físico-químicas das frações “cabeça”,
“coração” e “cauda”*

Análises	Cabeça	Coração	Cauda	Lp
GA ¹	58,885 ± 0,045(a)	45,341 ± 0,060(b)	23,971 ± 0,531(c)	38 a 54
AV ²	24,912 ± 0,019(c)	38,826 ± 0,051(b)	110,216 ± 2,437(a)	150,0
Es ²	81,847 ± 0,062(a)	18,981 ± 0,025(c)	25,145 ± 0,555(b)	200,0
Al ²	80,888 ± 0,061(a)	20,766 ± 0,271(b)	2,774 ± 0,061(c)	30,0
AS ²	416,698 ± 0,072(a)	224,193 ± 1,891(b)	36,237 ± 2,007(c)	360,0
Cu ³	1,641 ± 0,006(a)	0,148 ± 0,006(c)	0,341 ± 0,006(b)	5,0
Me ²	7,940 ± 0,461(b)	8,403 ± 0,011(a)	5,482 ± 0,122(c)	20,0
Fu ²	0,043 ± 0,001(c)	0,338 ± 0,005(b)	0,739 ± 0,012(a)	5,0
ES ³	0,1425 ± 0,013(b)	0,015 ± 0,005(c)	0,1565 ± 0,005(a)	6,0

*Média ± desvio-padrão; Médias seguidas de mesma letra nas linhas são consideradas iguais pelo teste de Scott-Knott ($\alpha = 5\%$); ¹ % v/v; ² mg 100 mL⁻¹álcool anidro; ³ mg L⁻¹; ⁴ g L⁻¹; ND = não detectado; ** BRASIL, 2005a. Lp = limites permitidos

Yokoya (1995) acrescenta ainda que o comportamento dos compostos secundários na

destilação depende das suas propriedades termodinâmicas. Os diversos compostos secundários no vinho podem ser agrupados em três categorias: compostos mais voláteis que o álcool, representados por ésteres e muitos aldeídos, são mais frequentes na fração “cabeça”; compostos menos voláteis que o álcool, representados por compostos fenólicos e muitos ácidos orgânicos, são mais abundantes na fração “cauda”; compostos mais voláteis que o álcool estão nas soluções alcoólicas de baixa concentração e menos voláteis, nas soluções alcoólicas concentradas.

Para obter-se aguardente de boa qualidade, recomenda-se a adoção da seguinte prática: a fração “cabeça” é separada quando o alcoômetro marcar 80 a 85° GL; em seguida, destila-se o “coração” de 80 a 85° GL a 45° GL, originando um produto com uma riqueza alcoólica média de 55 a 65° GL e, finalmente, a “cauda”, sendo os produtos extremos adicionados na destilação posterior (MAIA; CAMPELO, 2006; CARDOSO, 2013). Portanto, neste trabalho pode-se observar uma preocupação quanto aos cortes das frações, pois a fração “coração” apresentou todos os parâmetros dentro da normalidade.

O acetaldeído e o acetato de etila, principais componentes dos aldeídos e dos ésteres, respectivamente, em destilados alcoólicos, são solúveis em álcool e têm temperaturas de ebulição relativamente baixas, 21°C e 77°C, respectivamente. Isso faz com que a concentração desses compostos seja elevada na fração “cabeça” e no início da fração “coração” (CARDOSO, 2013). Esse fato foi constatado pelos resultados obtidos, já que as maiores concentrações dessas substâncias foram obtidas para a fração “cabeça”.

A alta concentração de álcoois superiores, na fração “cabeça” (416,698 mg 100 mL⁻¹ álcool anidro acima do permitido), pode ser explicada pelo seu arraste por vapores hidroalcoólicos durante o processo de

destilação (CARDOSO, 2013). Segundo Janzanti (2004), a quantidade de álcoois superiores em aguardentes é influenciada pela composição do meio, temperatura, nível de aeração e, também, pela linhagem da levedura, sendo a síntese de álcoois superiores estimulada pelo oxigênio e diretamente relacionada com a taxa de crescimento da levedura. Além disso, Cardoso, Lima-Neto e Franco (2003), verificando a influência do material do destilador na composição química das aguardentes, comprovaram que o teor de álcoois superiores diminui na seguinte ordem, dependendo da composição do material empregado na destilação: porcelana > aço inox > cobre > alumínio.

De acordo com Boza e Horii (1998) e Cardoso (2013), a acidez é maior nas primeiras porções do destilado, diminuindo na parte intermediária e voltando a se elevar na metade final do “coração” e na “cauda”. Já para Reche e Franco (2009), o ácido acético encontra-se em maior quantidade nas frações finais da destilação, pois esta se inicia durante a destilação da fração “coração”, em razão de sua solubilidade em água e por sua temperatura de ebulição ser maior que a da água. Esse fato corrobora os resultados obtidos para a avaliação físico-química dessa fração, já que as maiores concentrações dessa substância foram encontradas para o destilado de “cauda” (110,216 mg 100 mL⁻¹ álcool anidro).

A expressão água fraca é um sinônimo muito utilizado pelos produtores para fração “cauda”, por apresentar baixo teor alcoólico. Tal sinônimo pode ser justificado pelo resultado, 23,971 % (v/v), encontrado nesta pesquisa para graduação alcoólica dessa fração. Segundo Aquarone *et al.* (2005), além da baixa graduação alcoólica, essa fração é rica em compostos indesejáveis, como é o caso da maior concentração de furfural, conforme pode-se observar nos dados da Tabela 1.

Já na análise de extrato seco foram encontrados valores abaixo do permitido pela legislação vigente, valores esperados, visto que as amostras são bebidas novas, isentas de sólidos.

Para averiguar e comparar os resultados da avaliação físico-química das frações do destilado (Tabela 1), aplicou-se a ACP. Na Figura 1, representa-se o gráfico biplot PC1 x PC2 dos loadings e scores, em que se relaciona os parâmetros físico-químicos de cada fração do destilado em estudo.

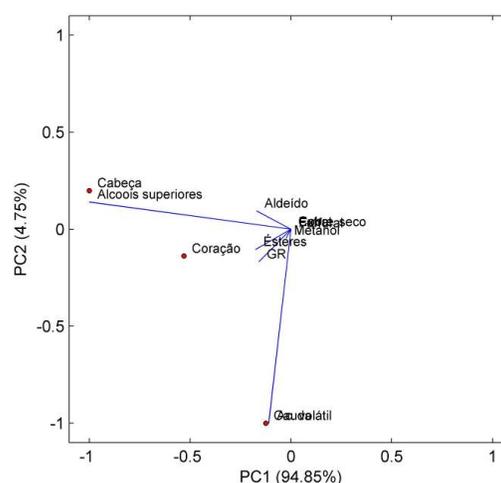


Figura 1 - Gráfico biplot PC1 x PC2 dos loadings e scores das frações “cabeça”, “coração” e “cauda”, quanto aos seus parâmetros físico-químicos

A ACP mostrou que, com a primeira componente e a segunda componente principal, foi possível descrever 99,6% dos dados, sendo 94,85% da variância total descrita pela primeira componente principal. Observando-se a Figura 1, pode-se constatar que as frações “cabeça” e “cauda” diferiram da fração “coração” nos parâmetros álcoois superiores e acidez volátil, respectivamente. Esses resultados corroboram a análise de variância aplicada anteriormente (Tabela 1), pois tais parâmetros apresentaram valores superiores, quando comparados com a fração “coração”.

Concordando com Cardoso (2013), os destilados de “cabeça” e “cauda” podem prejudicar o sabor e aroma

da cachaça, podendo ser prejudiciais à saúde do consumidor quando incorporadas à bebida, devido à presença de substância em concentrações indesejáveis.

Os resultados das análises físico-químicas, obtidos para as amostras de cachaça durante o período de envelhecimento em tonéis de carvalho e amburana, estão apresentados nas figuras 2, 3 e 4. Os resultados foram centrados em médias para construção dos gráficos.

Pelos resultados de ésteres (Figura 2), foi constatada uma significativa variação em sua concentração ao longo do tempo de envelhecimento da cachaça no tonel de amburana, ocorrendo um aumento expressivo de 51,241 a 101,031 mg 100 mL⁻¹ álcool anidro. Já no tonel de carvalho não foi possível observar um aumento significativo ao longo do período de envelhecimento, tendo os teores de ésteres variado de 34,828 a 42,269 mg 100 mL⁻¹ álcool anidro. Anjos (2010) avaliou teores de ésteres em cachaças envelhecidas em carvalho no período de 12 meses e observou um aumento expressivo, sendo esse aumento observado principalmente a partir do sétimo mês; tal resultado encontrado pelo autor não corrobora os encontrados neste trabalho.

As concentrações de aldeídos encontradas neste trabalho estão de acordo com a legislação vigente, que é de 30 mg 100 mL⁻¹ álcool anidro (BRASIL, 2005a). De maneira geral, a concentração de aldeídos apresentou pequena variação durante o período de análise das bebidas, apesar de ter sido constatada uma redução pouco significativa na concentração deles ao longo do tempo de envelhecimento. Pelos resultados, pode-se observar que nos meses 1, 3, 4, 5, 6, 8 e 11 não houve diferenças significativas quanto ao tipo de madeira utilizada para o envelhecimento (Figura 2).

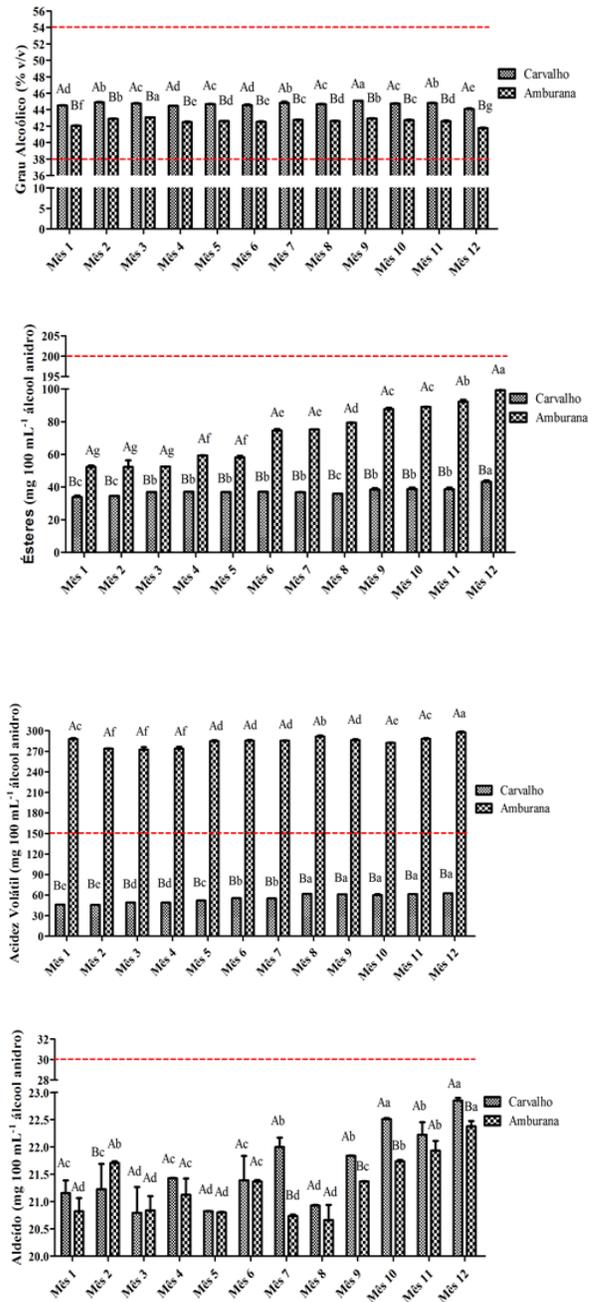


Figura 2 - Avaliação da graduação alcoólica, ésteres, acidez volátil e aldeídos em função do tempo de envelhecimento da cachaça em tonéis de carvalho e amburana. Médias seguidas de mesma letra maiúscula e minúscula nas colunas são consideradas iguais pelo teste de Scott-Knott ($\alpha = 5\%$)

As concentrações variaram de 21,388 a 22,898 mg 100 mL⁻¹ álcool anidro e 20,821 a 22,475 mg 100 mL⁻¹

álcool anidro em carvalho e amburana, respectivamente.

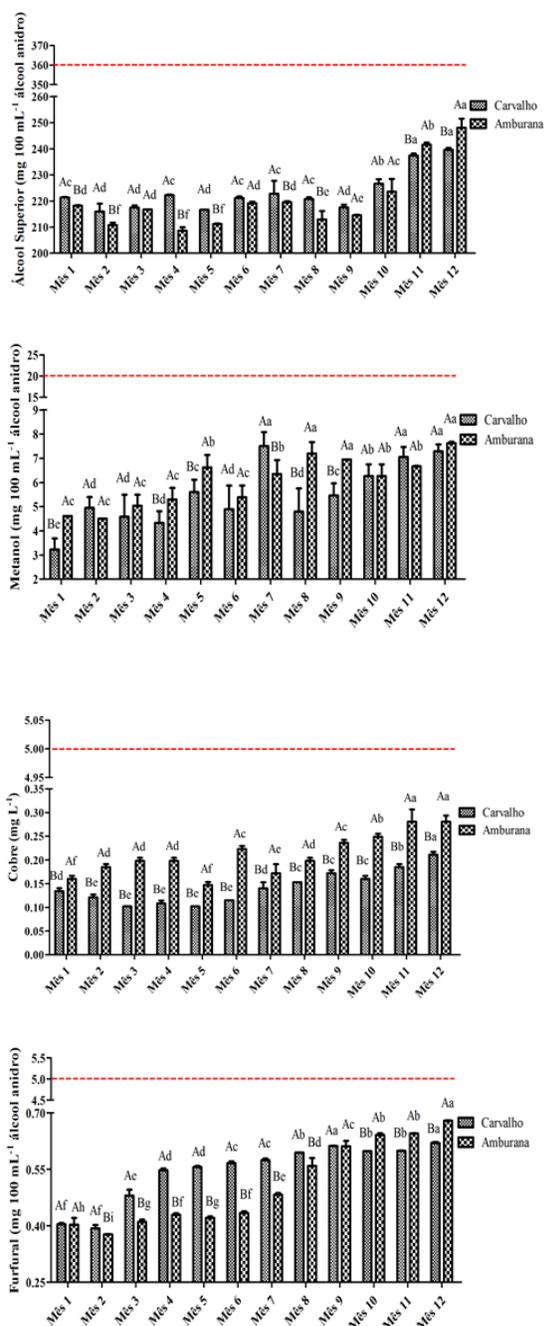


Figura 3 - Avaliação do álcool superior, metanol, cobre e furfural em função do tempo de envelhecimento da cachaça em tonéis de carvalho e amburana. Médias seguidas de mesma letra maiúscula e minúscula nas colunas são consideradas iguais pelo teste de Scott-Knott ($\alpha = 5\%$)

Na Figura 3, estão representados os resultados de álcoois superiores das amostras envelhecidas nos tonéis de carvalho e amburana. De acordo com os resultados, todas as amostras apresentaram quantidades desejáveis de álcoois superiores; para a legislação, a quantidade máxima para esses compostos é de 360 mg 100 mL⁻¹ de álcool anidro (BRASIL, 2005a). Esses compostos são formados durante o processo oxidativo ou são provenientes das transformações dos aminoácidos durante o processo de fermentação, devido à baixa atividade das leveduras, às altas temperaturas e ao baixo pH do mosto. Esses compostos, juntamente com os ésteres, são responsáveis pelo *flavour* da cachaça (VILELA *et al.*, 2007). A baixa concentração de álcoois superiores pode estar relacionada com os cuidados no corte da cana, assim como com o tempo de espera para a moagem e fermentação. Ao longo do tempo de envelhecimento, pode-se observar uma variação dos álcoois superiores; a partir do mês 9, a quantidade deles não se diferiu quanto à madeira utilizada.

A partir do mês 11, a quantidade de álcoois superiores na bebida envelhecida em amburana apresentou diferença quando comparada com a bebida envelhecida em carvalho. Tal fato pode ser explicado pela hidrólise de ésteres, visto que a cachaça envelhecida em amburana apresentou valores mais elevados de ésteres; os principais ésteres encontrados são ésteres de álcoois superiores, o que acarreta esse processo inverso (PARAZZI *et al.*, 2008).

Um problema comum que preocupa os produtores de cachaça do Estado de Minas Gerais é o excesso de cobre nas bebidas. Apesar dessa preocupação, as amostras analisadas apresentaram valores abaixo do limite estabelecido pela legislação, que é de 5 mg L⁻¹ (Figura 3).

Cavalheiro *et al.* (2003) mostraram que o envelhecimento pode reduzir significativamente o teor

desse metal na bebida, representando uma possível alternativa para o controle do excesso desse contaminante na cachaça, fato que não corrobora os resultados encontrados nesta pesquisa. Uma provável explicação para a ocorrência desse fato seria a possibilidade de interação dos íons cobre com compostos presentes nas madeiras utilizadas para o envelhecimento da bebida (SANTIAGO *et al.*, 2012).

A presença do metanol é indesejável na cachaça, devido às características de toxicidade, mesmo em baixas concentrações. A origem desse álcool está associada à presença de bagacilhos no processo fermentativo, uma vez que ocorrerá a degradação da pectina presente na cana-de-açúcar (CARDOSO, 2013).

Os teores de metanol (Figura 3) obtidos nas cachaças não ultrapassaram o limite permitido pela legislação, que é de 20,0 mg 100 mL⁻¹ de álcool anidro (BRASIL, 2005a). Esses resultados são condizentes com aqueles apresentados por Santiago *et al.* (2012), que avaliaram os parâmetros exigidos pela legislação em cachaças artesanais envelhecidas da região do sul de Minas Gerais; assim, observaram que o metanol encontrava-se dentro dos limites estabelecidos, variando de não detectado a 11,341 mg L⁻¹.

O furfural é um composto que não deve estar presente na cachaça, por ser considerado nocivo à saúde. Pelos resultados, todas as amostras apresentaram valores aceitáveis pela legislação para esse composto, em que o limite máximo é de 5 mg 100 mL⁻¹ álcool anidro. De acordo com os dados da Figura 3, observa-se que aquele apresentou um aumento significativo durante o envelhecimento em ambas as madeiras. A concentração de furfural variou de 0,401 a 0,622 mg 100 mL⁻¹ álcool anidro no envelhecimento em carvalho e 0,421 a 0,677 mg mL⁻¹ álcool anidro em tonel de amburana.

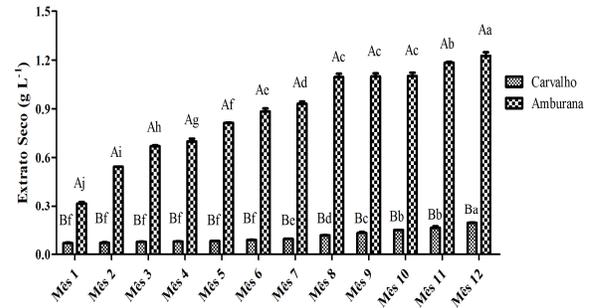


Figura 4 - Avaliação do extrato seco em função do tempo de envelhecimento da cachaça em tonéis de carvalho e amburana. Médias seguidas de mesma letra maiúscula e minúscula nas colunas são consideradas iguais pelo teste de Scott-Knott ($\alpha = 5\%$)

Neste estudo, os extratos secos das amostras de cachaça (Figura 4) variaram de 0,066 a 0,193 g L⁻¹ e de 0,308 a 1,226 g L⁻¹ nas cachaças envelhecidas em tonéis de carvalho e amburana, respectivamente. E, quanto a tal extrato, ainda não há limites estabelecidos na legislação.

De acordo com Dias, Maia e Neslon (1998) e Mori *et al.* (2003), quanto maior o tempo de estocagem, maior a extração direta dos componentes da madeira, aumentando, consequentemente, o teor de extrato seco. Tal teoria pode ser observada neste estudo, pois a concentração de extrato seco aumentou com o aumento do tempo de envelhecimento. Miranda *et al.* (2008) explicam que esse aumento ocorre pela degradação da lignina pelo etanol em compostos aromáticos, levando à incorporação deles à bebida. Acredita-se que esses compostos aromáticos são os taninos e os compostos fenólicos, que representam até 40% (MENDES; MORI; TRUGILHO, 2009). Assim, espera-se que a evolução do extrato seco na bebida seja proporcional à extração de compostos fenólicos e, consequentemente, à intensidade da sua cor.

A ACP foi aplicada nos parâmetros físico-químicos das amostras envelhecidas em tonéis de carvalho e amburana. Sua utilização ocorreu para se compreender melhor a distinção das amostras de

cachaça quanto ao tempo de envelhecimento e ao tipo de madeira utilizada. Na Figura 5, é representado o gráfico biplot PC1 x PC2 dos loadings e scores, no qual se relacionam os parâmetros físico-químicos das cachaças envelhecidas.

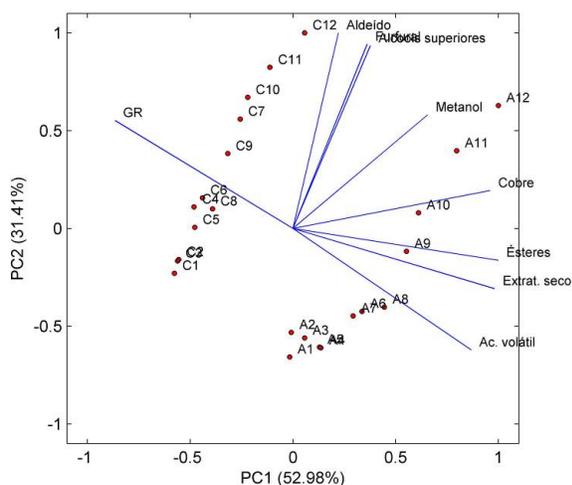


Figura 5 - Gráfico biplot PC1 x PC2 dos loadings e scores das cachaças envelhecidas em tonéis de carvalho e amburana, quanto aos seus parâmetros físico-químicos

Pelos resultados da Figura 5, a ACP mostrou que, com a primeira e a segunda componente principal, foi possível descrever 84,39% dos dados, sendo 52,98% da variância total descritos pela primeira componente principal. Pela análise aplicada, pode-se constatar que as amostras se diferiram totalmente quando comparadas com o tipo de madeira utilizada no estudo. As amostras envelhecidas em tonel de carvalho (C1 a C12, em que o número representa o mês de envelhecimento) diferiram-se principalmente nos parâmetros aldeído, furfural e álcoois superiores, enquanto as amostras em tonel de amburana (A1 a A12, em que o número representa o mês de

envelhecimento) diferiram-se nos parâmetros cobre, ésteres, extrato seco e acidez volátil.

4 CONCLUSÃO

Os parâmetros físico-químicos apresentaram diferenças entre as frações “cabeça”, “coração” e “cauda” e mantiveram essa diferença ao longo do período de envelhecimento da cachaça em ambos os tonéis de madeira em estudo. A partir desses resultados, pode-se observar que a fração “coração” apresentou todos os parâmetros analisados dentro do estabelecido pela legislação, sendo, portanto, apropriada para o consumo.

Os parâmetros físico-químicos no envelhecimento em tonel de carvalho mantiveram-se dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira e, nas amostras envelhecidas em amburana, o parâmetro acidez volátil apresentou elevação a partir do 1º mês de envelhecimento. Ao se comparar as bebidas envelhecidas em ambas as madeiras, pôde-se observar que elas não apresentaram similaridade nos compostos analisados.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ); à Fundação de Amparo Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG); à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro e bolsa concedida. Além desses, à Cachaça Artesanal João Mendes, pela valiosa contribuição e por ceder as amostras de cachaças.

REFERÊNCIAS

- ABREU-LIMA, T. L.; MAIA, A. B. R. A.; OLIVEIRA, E. S. Efeitos sensoriais da adição de extratos de diferentes madeiras à cachaça. *Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos, Curitiba*, v. 23, n. 2, 347-360, 2005.
- ANJOS, J. P. Compostos fenólicos e carbamato de etila: caracterização e quantificação em diferentes períodos do envelhecimento da cachaça em tonel de carvalho (*Quercus* sp). 153f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.
- ANJOS, J. P. *et al.* Evolution of the concentration of phenolic compounds in cachaça during aging in an oak (*Quercus* sp.) barrel. *Journal of the Brazilian Chemical Society, São Paulo*, v. 22, 1307-1314, 2011. ISSN: 1678-4790.
- AQUARONE, E *et al.* *Biotecnologia Industrial: Na produção de alimentos.* v.4. Editora Blucher. 2005. 525p. ISBN: 8521202814.
- BOZA, Y.; HORII, J. Influência da destilação sobre a composição e a qualidade sensorial da aguardente de cana. *Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas*, v. 18, 391-396, 1998. ISSN: 1678-457X.
- BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa n. 13, de 29 de junho de 2005a.
- BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa n. 24, de 08 de setembro de 2005b.
- CARDOSO, D. R.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Influência do material do destilador na composição química das aguardentes de cana. Parte II. *Química Nova, São Paulo*, v. 26, n.2, 165-169, 2003. ISSN: 0100-4042.
- CARDOSO, M. G. (2013). *Produção de aguardente de cana.* (3ª ed.). Lavras: Editora UFLA, 2013. 340p. ISBN: 9788581270272.
- CAVALHEIRO, S. F. L. *et al.* Influência do envelhecimento no teor de cobre em cachaças. *Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos, Curitiba*, v. 21, n. 1, 99-108, 2003.
- DIAS, S.; MAIA, A.; NELSON, D. Efeito de diferentes madeiras sobre a composição da aguardente de cana envelhecida. *Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas*, v. 18, n. 3, 1998. ISSN: 1678-457X
- FERREIRA, D. F. SISVAR: a computer statistical analysis system. *Ciência e Agrotecnologia, Lavras*, v. 35, n. 6, 1039-1042, 2011. ISSN: 1413-7054.
- JANZANTTI, N. S. Compostos voláteis e qualidade de sabor da cachaça. 178 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- MAIA, A. B. R. A.; CAMPELO, E. A. P. *Tecnologia da cachaça de alambique.* Belo Horizonte: Sebrae/MG/Sindbebidas, 2006. 129p.
- MENDES, L. M.; MORI, F. A.; TRUGILHO, P. F. Potencial da madeira de agregar valor à cachaça de alambique. *Informe Agropecuário, Belo Horizonte*, v. 30, n. 248, 41-48, 2009. ISSN: 0100-3364.
- MIRANDA, M. B. *et al.* Perfil físico-químico de aguardente durante envelhecimento em tonéis de carvalho. *Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas*, v. 28, 84-89, 2008. ISSN: 1678-457X.
- MORI, F. A. *et al.* Utilização de eucaliptos e de madeiras nativas no armazenamento de aguardente de cana-de-açúcar. *Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas*, v. 23, n. 3, 396-400, 2003. ISSN: 1678-457X.
- NUNES, C. A., FREITAS, M.P., PINHEIRO, A.C.M., BASTOS, S.C. Chemoface: a Novel Free User-Friendly Interface for Chemometrics. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 23, n. 11, p. 2003-2010, 2012. ISSN: 1678-4790
- PARAZZI, C. *et al.* Avaliação e caracterização dos principais compostos químicos da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de carvalho (*Quercus* sp.). *Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas*, v. 28, n. 1, 193-199, 2008. ISSN: 1678-457X.
- RECHE, R. V.; FRANCO, D. W. Distinção entre cachaças destiladas em alambiques e em colunas usando quimiometria. *Química Nova, São Paulo*, v. 32, n. 2, p. 332-336, 2009. ISSN: 0100-4042.
- SANTIAGO, W. D. *et al.* Perfil físico-químico e quantificação de compostos fenólicos e acroleína em aguardentes de cana-de-açúcar armazenadas em tonéis de diferentes madeiras. *Revista Científica, Jaboticabal*, v. 40, n. 2, 189-197, 2012. ISSN: 19845529
- VILELA, F. J. *et al.* Determinação das composições físico-químicas de cachaças do Sul de Minas Gerais e de suas misturas. *Ciência e Agrotecnologia, Lavras*, v. 31, n. 4, 1089-1094, 2007. ISSN: 1413-7054.

YOKOYA, F. Fabricação da aguardente de cana. Campinas: Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia "André Tosello". 1995. 283p.