

## Transformações qualitativas e quantitativas dos parâmetros físico-químicos em cachaças envelhecidas

Qualitative and quantitative transformations of physical-chemical parameters in aged cachaças

Transformaciones cualitativas y cuantitativas de parámetros físico-químicos en cachaças envejecidas

Recebido: 12/08/2024 | Revisado: 21/08/2024 | Aceitado: 22/08/2024 | Publicado: 26/08/2024

### Marcos Aurélio Araújo Santiago

ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-6517-0387>  
Universidade Federal de Lavras, Brasil  
E-mail: [marcosaasantiago@gmail.com](mailto:marcosaasantiago@gmail.com)

### Wilder Douglas Santiago

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4941-2527>  
Universidade Federal de Lavras, Brasil  
E-mail: [wilderdsantiago@gmail.com](mailto:wilderdsantiago@gmail.com)

### Antonia Isadora Fernandes

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7101-562X>  
Universidade Federal de Lavras, Brasil  
E-mail: [fernandesisadora\\_@hotmail.com](mailto:fernandesisadora_@hotmail.com)

### Maria Luísa Teixeira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3147-4423>  
Universidade Federal de Lavras, Brasil  
E-mail: [marialuisa.teixeira@ufla.br](mailto:marialuisa.teixeira@ufla.br)

### Sara Cristina Santos Silva

ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-7952-0889>  
Universidade Federal de Lavras, Brasil  
E-mail: [sara.silva7@estudante.ufla.br](mailto:sara.silva7@estudante.ufla.br)

### Danúbia Aparecida de Carvahó Selvati Rezende

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9106-4250>  
Universidade Federal de Lavras, Brasil  
E-mail: [danubiaquimica@hotmail.com](mailto:danubiaquimica@hotmail.com)

### Maria das Graças Cardoso

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8075-1725>  
Universidade Federal de Lavras, Brasil  
E-mail: [mcardoso@ufla.br](mailto:mcardoso@ufla.br)

### Resumo

A cachaça vem sendo envelhecida em barris de diferentes madeiras a fim de proporcionar, não só um valor agregado ao produto, mas também experiências organolépticas únicas a seus consumidores. Este processo de envelhecimento possui várias nuances singulares que tornam cada produto único e essas podem estar relacionadas com a espécie da madeira, o corte usado para confecção dos barris, temperatura e umidade no local de envelhecimento, tempo de envelhecimento, entre outros. Apesar do processo apresentar muitas variáveis, é possível determinar as principais reações de transformação que ocorrem durante esta etapa do processo produtivo. O objetivo do trabalho foi fazer uma avaliação qualitativa e quantitativa dos compostos presentes em diferentes amostras de cachaças envelhecidas, a fim de melhor entender as transformações que ocorrem durante o período de envelhecimento. As cachaças em estudo apresentaram diferenciação na composição química, fato já esperado, visto que o processo de envelhecimento tende a agregar compostos que apresentam modificações, nas bebidas, quanto a suas características organolépticas. Vale destacar que todas as amostras atendem a legislação vigente quanto aos seus parâmetros analisados. As bebidas apresentaram valores distintos nos compostos fenólicos analisados, tanto em termos de concentração e identificação. A cachaça envelhecida em carvalho apresentou o siringaldeído ( $1,66 \text{ mg L}^{-1}$ ) como compostos majoritário, a amburana a cumarina ( $4,52 \text{ mg L}^{-1}$ ), jequitibá a vanilina ( $0,12 \text{ mg L}^{-1}$ ) e o blend carvalho/castanheira o ácido gálico ( $1,24 \text{ mg L}^{-1}$ ) e siringaldeído ( $2,08 \text{ mg L}^{-1}$ ). Assim, pode-se inferir que esses compostos majoritários encontrados são possíveis marcadores químicos para essas madeiras em estudo.

**Palavras-chave:** Bebidas; Madeiras; Armazenamento; Marcadores químicos.

### Abstract

The cachaça has been aged in barrels made from different types of wood in order to provide not only added value to the product but also unique organoleptic experiences for its consumers. This aging process has several singular

nuances that make each product unique, which can be related to the species of wood, the cut used in making the barrels, the temperature and humidity of the aging location, the aging time, among other factors. Despite the many variables in the process, it is possible to determine the main transformation reactions that occur during this stage of production. The objective of this work was to perform a qualitative and quantitative evaluation of the compounds present in different samples of aged cachaças to better understand the transformations that occur during the aging period. The cachaças under study showed differences in chemical composition, a fact that was expected since the aging process tends to add compounds that modify the organoleptic characteristics of the beverages. It is worth noting that all samples comply with current legislation regarding the parameters analyzed. The beverages showed distinct values in the phenolic compounds analyzed, both in terms of concentration and identification. The cachaça aged in oak presented syringaldehyde ( $1.66 \text{ mg L}^{-1}$ ) as the major compound, amburana showed coumarin ( $4.52 \text{ mg L}^{-1}$ ), jequitibá exhibited vanillin ( $0.12 \text{ mg L}^{-1}$ ), and the oak/chestnut blend had gallic acid ( $1.24 \text{ mg L}^{-1}$ ) and syringaldehyde ( $2.08 \text{ mg L}^{-1}$ ). Thus, it can be inferred that these major compounds found are potential chemical markers for the woods studied.

**Keywords:** Drinks; Woods; Storage; Chemical markers.

### Resumen

La cachaça ha sido envejecida en barriles hechos de diferentes tipos de madera para proporcionar no solo un valor agregado al producto, sino también experiencias organolépticas únicas para sus consumidores. Este proceso de envejecimiento tiene varias matices singulares que hacen que cada producto sea único, las cuales pueden estar relacionadas con la especie de madera, el corte utilizado para fabricar los barriles, la temperatura y la humedad del lugar de envejecimiento, el tiempo de envejecimiento, entre otros factores. A pesar de las muchas variables en el proceso, es posible determinar las principales reacciones de transformación que ocurren durante esta etapa de producción. El objetivo de este trabajo fue realizar una evaluación cualitativa y cuantitativa de los compuestos presentes en diferentes muestras de cachaças envejecidas para comprender mejor las transformaciones que ocurren durante el período de envejecimiento. Las cachaças bajo estudio mostraron diferencias en su composición química, un hecho que se esperaba, ya que el proceso de envejecimiento tiende a agregar compuestos que modifican las características organolépticas de las bebidas. Cabe destacar que todas las muestras cumplen con la legislación vigente en cuanto a los parámetros analizados. Las bebidas mostraron valores distintos en los compuestos fenólicos analizados, tanto en términos de concentración como de identificación. La cachaça envejecida en roble presentó el siringaldehído ( $1,66 \text{ mg L}^{-1}$ ) como compuesto mayoritario, la amburana presentó cumarina ( $4,52 \text{ mg L}^{-1}$ ), el jequitibá mostró vainillina ( $0,12 \text{ mg L}^{-1}$ ), y la mezcla roble/castaño presentó ácido gálico ( $1,24 \text{ mg L}^{-1}$ ) y siringaldehído ( $2,08 \text{ mg L}^{-1}$ ). Por lo tanto, se puede inferir que estos compuestos mayoritarios encontrados son posibles marcadores químicos para las maderas estudiadas.

**Palabras clave:** Bebidas; Maderas; Almacenamiento; Marcadores químicos.

## 1. Introdução

O processo produtivo da cachaça pode ser dividido em quatro etapas fundamentais, obtenção do mosto, fermentação, destilação e envelhecimento, sendo essa última não obrigatória. Durante a fermentação da cana de açúcar, há a formação de diversos compostos, sendo o principal deles o álcool etílico. Em contrapartida, há também a formação de diversos outros, estes são chamados de compostos secundários, que tem suas concentrações acentuadas no processo de destilação e até mesmo no envelhecimento (Cardoso, 2020; Santiago *et al.*, 2016, 2017a).

O envelhecimento da cachaça é uma prática que traz qualidade, corrige imperfeições organolépticas e, conseqüentemente, gera um valor agregado ao produto, sendo apenas envelhecida em uma madeira ou usada para fazer blends com mais de um tipo de madeira. Muitos produtores têm destinado parte de sua produção ao envelhecimento. Durante este processo, são incorporadas substâncias diversas, oriundas da madeira e das reações dessas substâncias com o destilado (Anjos *et al.*, 2011a; Bortoletto *et al.*, 2021; Zacaroni *et al.*, 2011).

A “blendagem”, termo muito usado em uísques e hoje em misturas de cachaças envelhecidas, consiste na harmonização de partes proporcionais ou não de duas ou mais bebidas envelhecidas em tonéis de madeiras diferentes ou com tempos de maturação/armazenamento diferentes, na busca de equilíbrio e identidade. O blend tem como função elevar as virtudes de uma cachaça envelhecida, aumentando a sua complexidade organoléptica e tornando uma edição única e diferenciada (Bigão *et al.*, 2024; Roullier-Gall *et al.*, 2020; Teodoro *et al.*, 2017).

As principais reações que ocorrem durante o processo de envelhecimento são reações dos compostos secundários provenientes da destilação, extração dos componentes da madeira, decomposição de macromoléculas de madeira (celulose, hemicelulose e lignina) e a incorporação desses compostos a bebida. Além dessas, podem ocorrer reações entre compostos da madeira e os compostos originais do destilado, ocasionando assim transformações favoráveis no sabor e aroma. Os principais compostos extraídos da madeira são: óleos voláteis, compostos fenólicos, substâncias tânicas, açúcares, glicerol e ácidos orgânicos não voláteis (Cardoso, 2020; Santiago *et al.*, 2017b).

As transformações químicas e físicas da cachaça no processo de envelhecimento ocorrem por duas vias, aditivas e subtrativas. As vias aditivas partem da decomposição das macromoléculas da madeira, extração e oxidação de compostos. As vias subtrativas, estão relacionadas a evaporação de compostos, adsorção de moléculas pelas fibras da madeira e oxidação de compostos (Cardoso, 2020).

Os recipientes utilizados para a prática do envelhecimento, majoritariamente, são feitos em madeira, possuem uma estrutura permeável e que não impede a relação do destilado com o meio ao qual ele está armazenado (Anjos *et al.*, 2011a; Santiago *et al.*, 2012). O destilado deve permanecer em contato com a madeira tempo suficiente para que ocorram reações específicas e desejadas, para que ao final do processo, gere as alterações organolépticas desejadas e obedeça a legislação vigente quanto a denominação de uma cachaça envelhecida, que hoje exige que o destilado seja envelhecido no mínimo por um período de 12 meses.

Assim, o objetivo do trabalho é fazer uma avaliação qualitativa e quantitativa dos compostos presentes em diferentes amostras de cachaças envelhecidas em tonéis de carvalho, amburana, jequitibá e *blend* (carvalho/castanheira), a fim de melhor entender as transformações que ocorrem durante o período de envelhecimento/armazenamento.

## 2. Metodologia

As análises foram realizadas no Laboratório de Análise de Qualidade de Aguardentes do Departamento de Química (DQI) da Universidade Federal de Lavras (UFLA) no estado de Minas Gerais. Os parâmetros físico-químicos foram avaliados de acordo com a Instrução Normativa nº 24, de 08 de setembro de 2005 do Ministério Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) (Brasil, 2005). As análises cromatográficas foram realizadas de acordo com as metodologias propostas por Santiago *et al.* (2014, 2016, 2017a, 2017b), Barbosa *et al.* (2023), Machado *et al.* (2013), Nascimento *et al.* (1997), Zacaroni *et al.* (2011), Caetano *et al.* (2021), Anjos *et al.* (2011a).

### 2.1 Obtenção das amostras

As amostras de cachaça foram obtidas, comercialmente, com um produtor da Região Sul do Estado de Minas Gerais – Brasil. Cinco amostras, em um volume de 1 litro, foram coletadas, uma cachaça recém destilada (prata) sem passar por processo de envelhecimento, três cachaças envelhecidas em diferentes tonéis (carvalho – *Quercus* sp., Amburana – *Amburana Cearensis* e Jequitibá – *Cariniana Rubra*) e uma amostra de *blend* de Carvalho/Castanheira (*Quercus* sp./*Bertholletia Excelsa*). Todos os parâmetros foram realizados em triplicatas. Vale ressaltar, que a amostra recém destilada foi realizada com três lotes diferentes (três amostras em triplicata), para garantir que a produção dela está padronizada, sendo que a afirmação pode ser vista pelo baixo desvio padrão nos parâmetros analisados nesse estudo.

### 2.2 Análises físico-químicas – MAPA

As análises foram realizadas de acordo com as especificações estabelecidas pela Instrução Normativa nº 24, de 08 de setembro de 2005 do Ministério Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) (Brasil, 2005). Os parâmetros analisados foram grau alcoólico, acidez volátil, ésteres, aldeídos, furfural, cobre e extrato seco.

## 2.3 Análises cromatográficas

As análises foram realizadas por cromatografia de fase líquida (HPLC-DAD e HPLC-FLD) e gasosa (GC-FID).

### 2.3.1 Álcoois superiores

A determinação dos álcoois superiores, foi realizada utilizando a técnica de cromatografia em fase gasosa (GC-FID). O equipamento utilizado foi um cromatógrafo gasoso (Perkin Elmer, Clarus 580) com injeção automática. Utilizou-se a metodologia proposta por Santiago *et al.* (2016) e Barbosa *et al.* (2023). A separação foi realizada em uma coluna DB Wax (30 m x 0,25 mm, 0,25 µm), Split 1:10. A temperatura do injetor e detector foram de 150 °C e 170 °C, respectivamente. Utilizou-se como gás de arraste Nitrogênio (N<sub>2</sub> - White Martins, Rio de Janeiro, Brasil) com fluxo de 1,4 mL min<sup>-1</sup>. A programação de temperatura começou em 35 °C por quatro minutos, aumentou para 80 °C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>, manteve-se por 1 minuto e depois aumentou para 120 °C a uma taxa de 20 °C min<sup>-1</sup>, onde foi mantida por 1 minuto. A temperatura foi então aumentada para 140 °C a uma taxa de 25 °C min<sup>-1</sup> e mantida por 30 segundos. O tempo total de corrida foi de 13,48 min. A identificação dos compostos foi realizada por comparação do tempo de retenção das amostras em relação aos padrões e a quantificação foi realizada por padronização externa.

### 2.3.2 Carbamato de etila e acroleína

A detecção e quantificação dos analitos foram realizadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência- HPLC. As análises foram realizadas em um HPLC Shimadzu, serie 10A, equipado com duas bombas de alta pressão modelo SPD-M20A, degaseificador modelo DGU-20A3, interface modelo CBM-20A, injetor automático modelo SIL-10AF e detector de arranjo de diodos (PDA) e fluorescência (FLD). A concentração de carbamato de etila foi determinada segundo Machado *et al.* (2013) e Santiago *et al.* (2017a) nas amostras previamente derivatizadas com xantidrol, utilizando o detector de fluorescência (HPLC-FLD) em comprimentos de onda de excitação e emissão de 233 e 600 nm, respectivamente, com um fluxo de 0.75 mL min<sup>-1</sup>, e coluna Agilent-Zorbax Eclipse AAA (4.6 x 150 mm, 5 µm) conectada a uma pré-coluna Agilent-Zorbax Eclipse AAA (4.6 x 12.5 mm, 5 µm).

A quantificação de acroleína foi realizada segundo o método de Nascimento *et al.* (1997), Zacaroni *et al.* (2011) e Caetano *et al.* (2021). A princípio as amostras foram derivatizadas com 2,4-dinitrofenilhidrazona, utilizando um detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD) com comprimento de onda de 365 nm, fluxo de 0.9 mL min<sup>-1</sup>, e as separações foram realizadas em uma coluna Agilent-Zorbax Eclipse XDB-C18 (250 × 4.6 mm × 5 µm) acoplada a uma pré-coluna Agilent-Zorbax Eclipse XDB-C18 (12.5 x 4.6 mm x 5 µm). A identificação dos compostos foi realizada por comparação do tempo de retenção das amostras em relação aos padrões e a quantificação foi realizada por padronização externa.

### 2.3.3 Marcadores químicos de cachaças envelhecidas

Os compostos fenólicos foram avaliados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). As análises foram realizadas no mesmo HPLC citado anteriormente usando o detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD) no comprimento de onda de 280nm, fluxo de 0,8 mL min<sup>-1</sup> e volume de injeção de 20 µL. A coluna empregada foi uma Agilent Zorbax Eclipse XDB-C18 (4,6 x 250 mm, 5 µm) conectada a uma pré-coluna Agilent Zorbax Eclipse XDB-C18 (4,6 x 12,5 mm, 5 µm). A metodologia utilizada para a análise dos 12 compostos fenólicos nas cachaças em estudo foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Santiago *et al.* (2014, 2016). Os compostos fenólicos analisados foram o ácido gálico, catequina, ácido vanílico, fenol, ácido siríngico, vanilina, siringaldeído, ácido p-cumárico, ácido sinápico, cumarina, 4-metilumbeliferona e ácido o-cumárico. O método utilizado para a quantificação foi o da padronização externa. As amostras e os padrões foram filtrados em membrana de polietileno de 0,45 µm (Milipore) e injetados diretamente no sistema cromatográfico. As injeções

dos padrões e das amostras foram comparadas pelo tempo de retenção e o perfil cromatográfico das amostras, comparados aos dos padrões.

## 2.4 Intensidade da cor

A determinação da intensidade de cor das cachaças foi feita por meio de leituras espectrofotométricas a 420 nm (comprimento com maior resposta na varredura), utilizando-se cubetas de quartzo, em um espectrofotômetro Shimadzu UV-1601 PC (Anjos *et al.*, 2011a; Santiago *et al.*, 2017b).

## 2.5 Análises estatísticas

Utilizou-se 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 o programa estatístico Sisvar (Ferreira, 2011). Aplicou-se também, a análise das componentes principais (ACP) para averiguar e compreender a similaridade entre as amostras quanto aos parâmetros analisados. A análise foi realizada utilizando o programa CHEMOFACE (Nunes *et al.*, 2012).

## 3. Resultados e Discussão

Os resultados das análises físico-químicas e cromatográficas das cachaças recém destilada e envelhecidas podem ser observados na Tabela 1.

**Tabela 1** - Avaliação físico-química e marcadores químicos de envelhecimento das cachaças recém destilada e envelhecidas em diferentes tonéis.

Parâmetros	Análises físico-químicas					Limites Max e Min
	B	C	A	J	CC	
Exame organoléptico	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	-x-
Densidade relativa (20 °C v/v)	0,951 ± 0,01a	0,951 ± 0,01a	0,951 ± 0,01a	0,950 ± 0,01a	0,949 ± 0,01a	-x-
Cobre <sup>3</sup>	2,65 ± 0,24a	0,86 ± 0,14c	0,96 ± 0,18c	1,52 ± 0,22b	1,02 ± 0,18c	5,0
Extrato seco total <sup>5</sup>	0,04 ± 0,01d	0,28 ± 0,02b	0,18 ± 0,01c	0,04 ± 0,01d	0,42 ± 0,02a	-x-
Grau alcoólico real <sup>2</sup>	39,45 ± 0,06a	39,07 ± 0,15a	38,79 ± 0,04c	39,38 ± 0,04a	40,15 ± 0,06a	54,0 - 38,0
Acidez volátil <sup>1</sup>	41,49 ± 0,69d	65,28 ± 0,53a	60,94 ± 0,32c	60,48 ± 0,38c	63,52 ± 0,51b	150,0
Álcoois superiores totais <sup>1</sup>	246,82 ± 0,67a	200,84 ± 0,63d	208,95 ± 0,72c	206,70 ± 0,88c	219,22 ± 0,45b	360,0
Álcool n-propílico <sup>1</sup>	92,11 ± 0,91a	74,74 ± 0,89b	75,21 ± 0,85b	73,88 ± 0,89b	75,05 ± 0,96b	-x-
Álcool isobutílico <sup>1</sup>	62,38 ± 0,68a	53,74 ± 0,65c	58,02 ± 0,70b	57,97 ± 0,68b	58,58 ± 0,68b	-x-
Álcool isoamílico <sup>1</sup>	69,33 ± 0,92c	72,36 ± 0,91b	75,72 ± 0,90b	74,85 ± 0,90b	85,59 ± 0,89a	-x-
Álcool sec-butílico <sup>1</sup> (LD: 0,48 / LQ: 1,60)	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LD	10,0
Álcool n-butílico <sup>1</sup> (LD: 0,36 / LQ: 1,22)	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	3,0

Ésteres <sup>1</sup>	41,10 ± 0,67d	48,05 ± 0,59b	44,96 ± 0,73c	48,11 ± 0,65b	52,61 ± 0,53a	200,0
Aldeídos <sup>1</sup>	16,25 ± 0,28c	21,17 ± 0,25a	21,32 ± 0,29a	21,00 ± 0,28a	19,05 ± 0,28b	30,0
Furfural <sup>1</sup>	1,14 ± 0,27c	1,45 ± 0,34b	0,47 ± 0,32d	0,44 ± 0,32d	1,62 ± 0,28a	5,0
Álcool metílico <sup>1</sup> (LD: 0,19 / LQ: 0,63)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	20,0
Acroleína <sup>1</sup> (LD: 0,08 / LQ: 0,25)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	5,0
Carbamato de etila <sup>4</sup> (LD: 1,61 / LQ: 5,36)	9,40 ± 0,01c	19,00 ± 0,02b	24,56 ± 0,02a	24,57 ± 0,02a	6,24 ± 0,01d	210,0

ND: Não detectado; LD: Limite de detecção; LQ: Limite de Quantificação. Unidades:<sup>1</sup> mg 100 mL<sup>-1</sup> de álcool anidro; <sup>2</sup> % v/v a 20°C; <sup>3</sup> mg L<sup>-1</sup>; <sup>4</sup> µg L<sup>-1</sup>; <sup>5</sup> g L<sup>-1</sup>. Amostras: B (recém destilada), C (Carvalho), A (Amburana), J (Jequitibá) e CC (Carvalho/Castanheira). Média ± desvio-padrão; médias seguidas de mesma letra nas linhas são consideradas iguais pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha = 5\%$ ). Fonte: Autoria própria (2024).

Pelos resultados expressos na Tabela 1, pode-se observar que as cachaças apresentaram diferenciação na composição química, fato já esperado, visto que o processo de envelhecimento tende a agregar compostos que apresentam modificações, nas bebidas, quanto a suas características organolépticas. Vale destacar que todas as amostras atendem a legislação vigente quanto aos seus parâmetros analisados (Brasil, 2022b).

De acordo com Santiago *et al.* (2016) e Barbosa *et al.* (2022), quanto maior o tempo de estocagem, maior a extração direta dos componentes da madeira, aumentando, conseqüentemente, o teor de extrato seco. Esse fato pode ser observado neste estudo, pois a concentração de extrato seco aumentou quando a bebida passou por processo de envelhecimento.

A contaminação por cobre é uma preocupação comum de produtores de cachaça de alambique. A presença desse metal se deve principalmente à dissolução do carbonato básico de cobre presente nas paredes internas do alambique, pelos vapores ácidos da bebida. A contaminação pode ser evitada fazendo uma cuidadosa higienização dos alambiques nas safras e entressafras, utilizando água e limão na primeira destilação ou utilizando filtros com adsorventes, como o carvão ativado, resinas de troca iônica e argilas naturais (Anjos *et al.*, 2011b; Duarte *et al.*, 2017; Santiago *et al.*, 2016; Zacaroni *et al.*, 2015). No presente estudo, a não contaminação por cobre se dá pelas boas práticas de fabricação da empresa produtora.

As cachaças envelhecidas nas diferentes madeiras apresentaram valores próximos quanto à sua graduação alcoólica quando comparada com a bebidas não envelhecida, exceto a bebida envelhecida em amburana que apresentou valor estatisticamente diferente da bebida recém destilada. De acordo com Santiago *et al.* (2014, 2017b) e Barbosa *et al.* (2022) diminuição da graduação alcoólica de cachaças, ao longo do envelhecimento, ocorre pela decorrente perda de álcool pelos poros da madeira do tonel e pela reação do etanol com outras substâncias características da bebida.

A acidez volátil apresentou diferenças significativas quanto ao tipo de madeira utilizado no envelhecimento. Pode-se observar que a cachaça envelhecida em carvalho apresentou maior acidez (65,28 mg 100 mL<sup>-1</sup> a.a.), seguida do blend carvalho/castanheira. De acordo com Barbosa *et al.* (2022), Cardoso (2020) e Santiago *et al.* (2014, 2016), a incorporação de alguns compostos extraídos da madeira, tais como ácidos orgânicos não voláteis, componentes secundários, taninos e compostos fenólicos favorecem o aumento da acidez em cachaças submetidas ao processo. A diferenciação do teor de acidez volátil nas bebidas envelhecidas, quando comparadas com a bebida recém destilada, pode estar relacionada com os compostos extraídos de cada tipo de madeira.

Pelos resultados, todas as amostras apresentaram diferenças significativas quanto aos teores de álcoois superiores totais e não ultrapassaram do limite exigido pela Legislação. A baixa concentração de álcoois superiores encontrados neste estudo pode estar relacionada com os cuidados no corte da cana, assim como no tempo de espera para a moagem e fermentação (Cardoso, 2020).



constatar que a cachaça recém destilada se diferiu das envelhecidas principalmente pelo parâmetro álcoois superiores totais, assim, podemos inferir que os mesmos sofrem reações com os ácidos na etapa de envelhecimento ocasionando a formação de ésteres. Os demais parâmetros apresentaram uma pequena singularidade para as bebidas envelhecidas, resultado semelhante ao observado no teste de média encontrado na Tabela 1.

De acordo com a legislação, para que a bebida seja considerada envelhecida, ela deve se enquadrar na denominação proposta, em que a aguardente de cana/cachaça envelhecida se refere à bebida armazenada em recipiente de madeira apropriado, por um período não inferior a um ano (Brasil, 2022b). 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 ocorrem em função das condições de umidade relativa e da temperatura do local de armazenamento. No entanto, as perdas ao longo do ano dependem de vários outros fatores, tais como dilatação e contração da aguardente de cana dentro do tonel, vazamentos e expulsão de aguardente por frestas e consequente aspiração de ar por contração no resfriamento em ocorrências sucessivas, devido à inadequação de instalações e de ambientes, além do modo de armazenamento. As principais reações que ocorrem no processo de envelhecimento de cachaça são as reações entre os compostos secundários provenientes da destilação, as extrações diretas dos componentes da madeira, as decomposições de macromoléculas da madeira (celulose, hemicelulose e lignina) e a subsequente incorporação desses compostos à bebida. Além dessas, podem ocorrer reações entre os compostos da madeira e os compostos originais do destilado (Barbosa *et al.*, 2022; Santiago *et al.*, 2017b).

Os resultados obtidos para a quantificação dos 12 compostos fenólicos por HPLC-DAD, das cachaças em estudo, estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** - Marcadores químicos de envelhecimento das cachaças recém destilada e envelhecidas em diferentes tonéis realizados por HPLC-DAD.

Compostos	Marcadores do Envelhecimento (mg L <sup>-1</sup> )					
	B	C	A	J	CC	LD/LQ
Ácido gálico	ND	0,71 ± 0,05b	ND	ND	1,24 ± 0,08a	0,03/0,12
Catequina	ND	ND	0,56 ± 0,03a	< LQ	ND	0,04/0,15
Ácido vanílico	ND	0,23 ± 0,08b	1,47 ± 0,02a	ND	0,18 ± 0,01b	0,03/0,13
Fenol	ND	ND	ND	ND	ND	0,03/0,09
Ácido siríngico	ND	0,57 ± 0,01a	ND	< LQ	0,47 ± 0,01b	0,04/0,14
Vanilina	ND	0,57 ± 0,01a	0,15 ± 0,04b	0,12 ± 0,01b	0,55 ± 0,01a	0,02/0,09
Siringaldeído	ND	1,66 ± 0,04b	ND	ND	2,08 ± 0,04a	0,03/0,12
Ácido <i>p</i> -cumárico	ND	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,02/0,09
Ácido sinápico	ND	ND	ND	ND	ND	0,03/0,11
Cumarina	ND	ND	4,52 ± 0,05a	ND	ND	0,02/0,08
4-metilumbeliferona	ND	ND	1,68 ± 0,07a	ND	ND	0,03/0,11
Ácido <i>o</i> -cumárico	ND	ND	< LQ	ND	ND	0,02/0,07

ND: Não detectado; LD: Limite de detecção; LQ: Limite de Quantificação. Amostras: B (recém destilada), C (Carvalho), A (Amburana), J (Jequitibá) e CC (Carvalho/Castanheira). Média ± desvio-padrão; médias seguidas de mesma letra nas linhas são consideradas iguais pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha = 5\%$ ). Fonte: Autoria própria (2024).

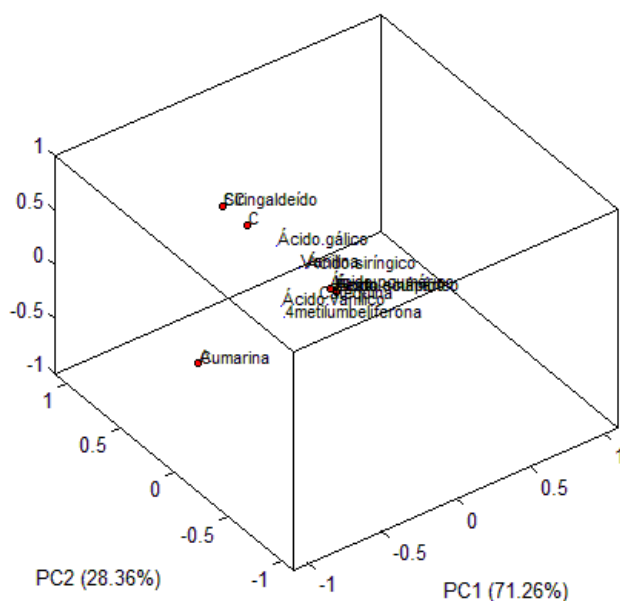


De acordo com os resultados apresentados, foi possível observar que as bebidas apresentaram valores distintos nos compostos analisados, tanto em termos de concentração e identificação. A cachaça recém destilada não apresentou detecção dos compostos fenólicos em estudo, resultado já esperado, pois a mesma não passa pelo processo de envelhecimento. A cachaça envelhecida em carvalho apresentou o siringaldeído (1,66 mg L<sup>-1</sup>) como compostos majoritário, a amburana a cumarina (4,52 mg L<sup>-1</sup>), jequitibá a vanilina (0,12 mg L<sup>-1</sup>) e o blend carvalho/castanheira o ácido gálico (1,24 mg L<sup>-1</sup>) e siringaldeído (2,08 mg L<sup>-1</sup>). Assim, pode-se inferir que esses compostos majoritários encontrados são possíveis marcadores químicos para essas madeiras em estudo. Essas predominâncias corroboram, com alguns estudos encontrados na literatura (Anjos *et al.*, 2011a; Barbosa *et al.*, 2022; Dias *et al.*, 1998; Santiago *et al.*, 2012; 2014a, 2017b; Zacaroni *et al.*, 2011; 2015).

De modo geral, a etapa de envelhecimento de cachaça em diferentes madeiras acarreta incorporação elevada e progressiva das concentrações de compostos fenólicos. Apesar de complexo, o mecanismo de incorporação e aumento gradativo nos teores de ácidos e aldeídos parece seguir o seguinte esquema: aldeídos cinâmicos (coniferaldeído e sinapaldeído), aldeídos benzoicos (vanilina e siringaldeído) e ácidos benzoicos (ácido vanílico e ácido siríngico) (Anjos *et al.*, 2011a; Cardoso, 2020; Santiago *et al.*, 2017b).

A Figura 2 representa o gráfico biplot PC1 x PC2 dos loadings e scores, na qual se relacionam os compostos fenólicos das cachaças envelhecidas nos diferentes tonéis em estudo.

**Figura 2** - Gráfico biplot PC1 x PC2 dos loadings e scores das cachaças em estudo, quanto aos seus marcadores de envelhecimento.

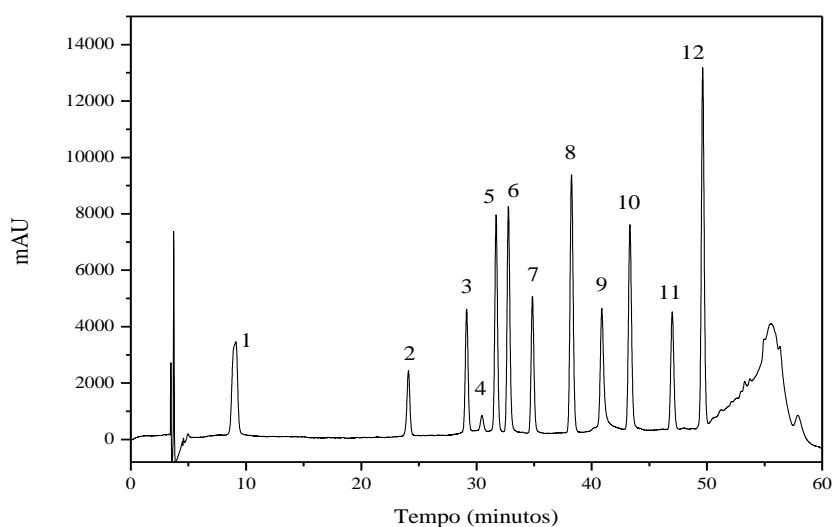


Fonte: Autoria própria (2024).

Pela ACP, foi possível descrever 99,6% dos dados, com a primeira e a segunda componente principal, sendo 71,26% da variância total descrita pela primeira componente principal. Na análise aplicada, pode-se constatar que o composto cumarina diferenciou a bebida envelhecida em amburana e o composto siringaldeído as bebidas envelhecidas em carvalho e o blend, visto que a realização de blend tem como função obter produtos com os marcadores específicos de cada madeira utilizado. Os demais compostos em estudo apresentaram uma certa similaridade quanto ao tipo de madeira utilizado para envelhecimento.

A Figura 3 representa o cromatograma da solução-padrão dos 12 compostos fenólicos analisados por HPLC-DAD. Pode-se observar que os compostos em análise foram bem separados nas condições cromatográficas empregadas. Sendo assim, os valores obtidos neste estudo são confiáveis para identificação dos marcadores químicos das cachaças envelhecidas em amburana, carvalho, jequitibá e no blend.

**Figura 3** - Cromatograma da solução-padrão de compostos fenólicos (1-Ácido gálico, 2- Catequina, 3- Ácido vanílico, 4- Fenol, 5- Ácido Siríngico, 6- Vanilina, 7-Siringaldeído, 8- Ácido p-cumárico, 9- Ácido sinápico, 10- Cumarina, 11- 4-metilumbeliferona e 12- Ácido o-cumárico), com detecção espectrofotométrica. Concentração de cada padrão:  $9,2 \times 10^{-6}$  mol/L.

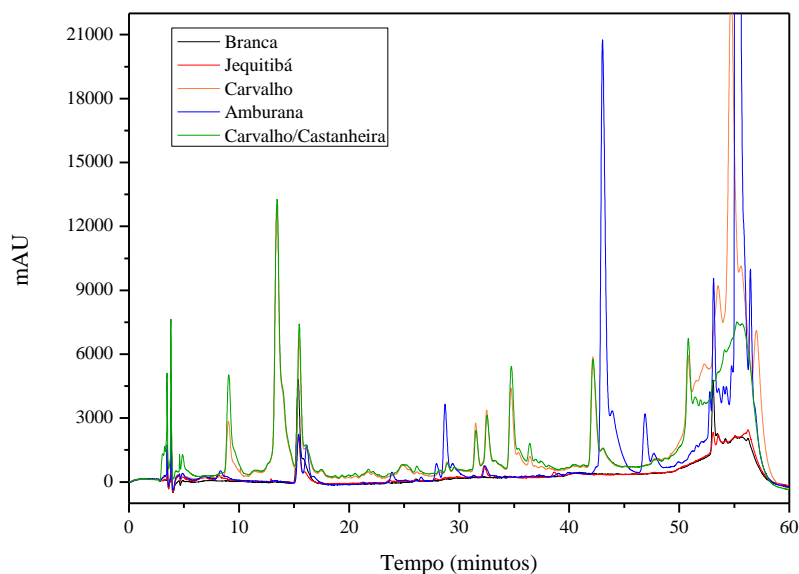


Fonte: Autoria própria (2024).

Os tempos médios de retenção obtidos para cada composto analisado foram: (1) ácido gálico ( $9,320 \pm 0,275$  min), (2) catequina ( $23,791 \pm 0,172$  min), (3) ácido vanílico ( $29,034 \pm 0,419$  min), (4) fenol ( $29,537 \pm 0,398$  min), (5) ácido siríngico ( $31,510 \pm 0,298$  min), (6) vanilina ( $32,557 \pm 0,164$  min), (7) siringaldeído ( $34,549 \pm 0,401$  min), (8) ácido p-cumárico ( $38,005 \pm 0,442$  min), (9) ácido sinápico ( $40,495 \pm 0,129$  min), (10) cumarina ( $42,815 \pm 0,882$  min), (11) 4-metilumbeliferona ( $46,439 \pm 0,187$  min) e (12) ácido o-cumárico ( $49,241 \pm 0,528$  min), valores que corroboram com aqueles encontrados por Anjos *et al.* (2011a), Santiago *et al.* (2017b) e Barbosa *et al.* (2022).

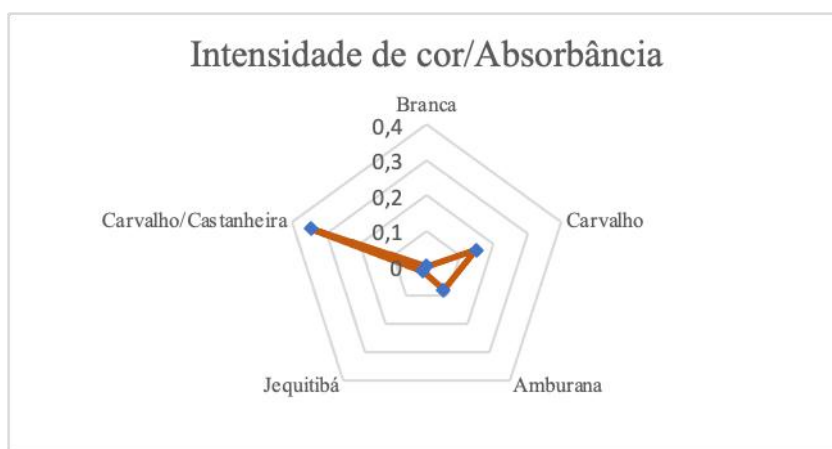
Para efeito de comparação visual dos marcadores químicos de envelhecimento pode observar a diferença do perfil cromatográficos das bebidas em estudos na Figura 4 e a diferença na intensidade de cor na Figura 5. Pelas figuras, ficaram evidentes que as madeiras influenciam na identificação e quantificação dos marcadores químicos de envelhecimento.

**Figura 4** - Cromatograma das cachaças recém destilada e envelhecidas. Diferenciação do perfil cromatográfico quanto aos marcadores químicos de envelhecimento.



Fonte: Autoria própria (2024).

**Figura 5** - Comparação da intensidade de cor das cachaças recém destilada e das envelhecidas.



Fonte: Autoria própria (2024).

#### 4. Conclusão

De modo geral, tanto nas análises físico-químicas como nas cromatográficas, todos os parâmetros avaliados demonstraram ser favoráveis para que as bebidas produzidas fossem aceitáveis ao consumo. Apesar dos bons resultados encontrados neste trabalho, vários estudos ainda são necessários para demonstrar as principais mudanças que destilados possam sofrer em processos de envelhecimento em barris de madeiras, levando em consideração todas as características, desde a produção da bebida, escolha da madeira e confecção dos barris.

#### Agradecimentos

Este trabalho foi apoiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG, Projetos CAG/APQ 02390/2018 e PPE 00035/2023), pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq - Projeto

CNPQ 311183/2022-0) e pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) Código de Financiamento 001.

## Referências

- Anjos, J. P., Cardoso, M. G., Saczk, A. A., Zacaroni, L. M. & Santiago, W. D. (2011b). Identificação do carbamato de etila durante o armazenamento da cachaça em tonel de carvalho (*Quercus* sp.) e recipiente de vidro. *Química Nova*, 34(5), 874-8. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000500025>
- Anjos, J. P., Cardoso, M.G., Saczk, A.A., Dórea, H.S., Santiago, W. D., Machado, A. M. R., Zacaroni, L. M. & Nelson, D. L. (2011a). Evolution of the concentration of Phenolic compounds in cachaça during in na oak (*Quercus* sp.) barrel. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22(7), 1307-14. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000700016>
- Barbosa, R. B., Alvarenga, G. F., Ferreira, V. R. F., Santiago, W. D., Nelson, D. L. & Cardoso, M. G. (2023). Cachaça sold in polyethylene terephthalate packaging: Determination of the physical-chemical profile, polycyclic aromatic hydrocarbons and ethyl carbamate. *Ciência e Agrotecnologia*, 47. <https://doi.org/10.1590/1413-7054202347007522>
- Barbosa, R. B., Santiago, W. D., Alvarenga, G. F., Oliveira, R. E. S., Ferreira, V. R. F., Nelson, D. L. & Cardoso, M. G. (2022). Physical-Chemical Profile and Quantification of Phenolic Compounds and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Cachaça Samples Aged in Oak (*Quercus* sp.) Barrels with Different Heat Treatments. *Food and Bioprocess Technology*, 15, 1977-87. <https://doi.org/10.1007/s11947-022-02853-w>
- Bigão, V. L. C. P., Silva, J. J. M., Cassiano, M. H. A., Costa, B. R. B., Gomes, N. C., Marinho, P. A., Rodrigues, C. H. P., Aguilar, G. J., Bruni, A. T., Tapia-Blácido, D. R. & Martinis, B. S. (2024). Uncovering the Counterfeit: A study of whiskey authenticity through volatile organic compound fingerprinting, aroma and color sensory analysis. *Food Chemistry*, 447, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.139023>
- Bortoletto, A. M., Silvello, G. C. & Alcarde, A. R. (2021). Aromatic profiling of flavour active compounds in sugarcane Spirits aged in tropical wooden barrels. *Brazilian Journal of Food Technology*, 24. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.07119>
- Brasil. Ministério da Agricultura e Pecuária. (2005). Instrução Normativa nº 24, de 08 de setembro de 2005. Aprova o Manual Operacional de Bebidas e Vinagres.
- Brasil. Ministério da Agricultura e Pecuária. (2022). Portaria MAPA nº 539, de 26 de dezembro de 2022. Estabelece os Padrões de Identidade e Qualidade da aguardente de cana e cachaça. Diário Oficial da União, 27 de dezembro de 2022, Seção 1, p. 13.
- Caetano, D., Lima, C. M. G., Sanson, A. L., Silva, D. F., Hassemmer, G. S., Verruck, S., Gregório, S. R., Silva, G. A., Afonso, R. J. C. F., Coutrim, M. X., Batiha, G. E. & Simal-Gandara, J. (2002). Chemical fingerprint of non-aged artisanal sugarcane spirits using Kohonen artificial neural network. *Food Analytical Methods*, 25(4), 890-907. <https://doi.org/10.1007/s12161-021-02160-8>
- Cardoso, M. G. (2020). Produção de aguardente de cana (4a ed.). Lavras: Editora UFLA.
- Dias, S. M. B. C., Maia, A. B. R. A., & Nelson, D. L. (1998). Efeito de diferentes madeiras sobre a composição da aguardente de cana envelhecida. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 18(3), 331-4. <https://doi.org/10.1590/S0101-20611998000300014>
- Duarte, F. C., Cardoso, M. G., Santiago, W. D., Machado, A. M. R. & Nelson, D. L. (2017). Brazilian organic sugarcane Spirits: Physicochemical and chromatographic profile. *Revista Ciência Agronômica*, 48(2), 288-95. <https://doi.org/10.5935/1806-6690.20170033>
- Ferreira, D. F. (2011). SISVAR: A computer statistical analysis system. *Ciência e Agrotecnologia*, 35(6), 1039-42. <https://doi.org/10.1590/S1413-70542011000600001>
- Machado, A. M. R., Cardoso, M. G., Saczk, A. A., Anjos, J. P., Zacaroni, L. M., Dórea, H. S. & Nelson, D. L. (2013). Determination of ethyl carbamate in cachaça produced from copper stills by HPLC. *Food Chemistry*, 138, 1233-38. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.11.048>
- Nascimento, R. F., Marques, J. C., Lima Neto, B. S., Keukeleire, D. D. & Franco, D. W. (1997). Qualitative and quantitative high-performance liquid chromatographic analysis of aldehydes in Brazilian sugar cane spirits and other distilled alcoholic beverages. *Journal of Chromatography A*, 782(1), 13-23. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00425-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00425-1)
- Nunes, C. A., Freitas, M. P., Pinheiro, A. C. M. & Bastos, S. C. (2012). Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(11), 2003-10. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012005000073>
- Roullier-Gall, C., Signoret, J., Coelho, C., Hemmler, D., Kajdan, M., Lucio, M., Schafer, B., Gougeon, R. D. & Schmitt-Kopplin, P. (2020). Influence of regionality and maturation time on the chemical fingerprint of whisky. *Food Chemistry*, 323. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126748>
- Santiago, W. D., Cardoso, M. G., & Nelson, D. L. (2017a). Cachaça stored in casks newly constructed of oak (*Quercus* sp.), amburana (*Amburana cearensis*), jatobá (*Hymenaea courbaril*), balsam (*Myroxylon peruiferum*), and peroba (*Paratecoma peroba*): Alcohol content, phenol composition, colour intensity and dry extract. *Journal of the Institute of Brewing*, 123(2), 232-41. <https://doi.org/10.1002/jib.414>
- Santiago, W. D., Cardoso, M. G., Lunguinho, A. S., Barbosa, R. B., Cravo, F. D., Gonçalves, G. S. & Nelson, D. L. (2017b). Determination of ethyl carbamate in cachaça stored in newly made oak, amburana, jatobá, balsa, and peroba vats and in glass containers. *Journal of the Institute of Brewing*, 123(4), 572-78. <https://doi.org/10.1002/jib.463>
- Santiago, W. D., Cardoso, M. G., Santiago, J. A., Gomes, M. S., Rodrigues, L. M. A., Brandão, R. M., Cardoso, R. R., D'ávila, G. B., Silva, B. L. & Caetano, A. R. S. (2014a). Comparison and quantification of the development of phenolic compounds during the aging of cachaça in oak (*Quercus* sp.) and amburana (*Amburana cearensis*) barrels. *American Journal of Plant Sciences*, 5(21), 3140-50. [10.4236/ajps.2014.521330](https://doi.org/10.4236/ajps.2014.521330)

Santiago, W. D., Cardoso, M. G., Santiago, J. A., Teixeira, M. L., Barbosa, R. B., Zacaroni, L. M., Sales, P. F. & Nelson, D. L. (2016). Physicochemical profile and determination of volatile compounds in cachaça stored in new oak (*Quercus* sp.), amburana (*Amburana cearensis*), jatobá (*Hymenaea courbaril*), balsam (*Myroxylon peruiferum*), and peroba (*Paratecoma peroba*) casks by SPME-GC-MS. *Journal of the Institute of Brewing*, 122(4), 624-34. <https://doi.org/10.1002/jib.372>

Santiago, W. D., Cardoso, M. G., Zacaroni, L. M., Anjos, J. P., Machado, A. M. R. & Mendonça, J. G. P. (2012). Perfil físico-químico e quantificação de compostos fenólicos e acroleína em aguardente de cana-de-açúcar armazenadas em tonéis de diferentes madeiras. *Revista Científica*, 40(2), 189-97. <https://doi.org/10.15361/1984-5529.2012v40n2p189%20-%20197>

Teodoro, J. A. R., Pereira, H. V., Sena, M. M., Piccin, E., Zacca, J. J. & Augusti, R. (2017). Paper spray mass spectrometry and chemometric tools for a fast and reliable identification of counterfeit blended scottish whiskies. *Food Chemistry*, 237, 1058–64. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.06.062>

Zacaroni, L. M., Cardoso, M. G., Saczk, A. A., Santiago, W. D. & Anjos, J. P. (2011). Caracterização e quantificação de contaminantes em aguardentes de cana. *Química Nova*, 34(2), 320-4. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000200026>

Zacaroni, L. M., Cardoso, M. G., Santiago, W. D., Gomes, M. S., Duarte, F. C. & Nelson, D. L. (2015). Effect of light on the concentration of ethyl carbamate in cachaça stored in glass bottles. *Journal of the Institute of Brewing*, 121(2), 238-43. <https://doi.org/10.1002/jib.214>