

Cachaças armazenadas em amburana: Análise e avaliação quantitativa dos congêneres por um período de 180 dias

Cachaças stored in amburana: Analysis and quantitative evaluation of congeners over a 180-day period

Cachaças almacenadas en amburana: Análisis y evaluación cuantitativa de congêneres durante un período de 180 días

Recebido: 26/08/2024 | Revisado: 07/09/2024 | Aceitado: 09/09/2024 | Publicado: 14/09/2024

Pedro Henrique Vieira de Oliveira

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-3037-5616>
Universidade Federal de Lavras, Brasil
E-mail: pedrohenriquevo@gmail.com

Maria das Graças Cardoso

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

Wilder Douglas Santiago

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

Ana Maria de Resende Machado

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1587-5024>
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Brasil
e-mail: anamariaderesendemachado@gmail.com

Antonia Isadora Fernandes

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7101-562X>
Universidade Federal de Lavras, Brasil
E-mail: 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

Resumo

A cachaça, bebida genuinamente brasileira, é considerada patrimônio nacional e é produzida em várias regiões do país. Derivada do caldo de cana-de-açúcar, passando pelo processo de fermentação, destilação e envase para comercialização. Para agregar valor, produtores têm envelhecido a cachaça em diferentes tonéis de madeiras brasileiras, buscando alternativas ao carvalho, amplamente usado no envelhecimento de bebidas. O armazenamento/envelhecimento não só melhora os aspectos sensoriais, conferindo sabores especiais, como também torna o produto mais competitivo. O objetivo do trabalho foi analisar os parâmetros físico-químicos e a composição fenólica total de cachaças armazenadas em barris de Amburana (*Amburana Cearensis*) por um período de 180 dias em intervalos bimestrais. Os parâmetros físico-químicos foram determinados conforme o Ministério da Agricultura e Pecuária, e as análises cromatográficas e de fenólicos totais seguiram metodologias propostas na literatura. Os resultados mostraram aumentos em ésteres, acidez volátil, extrato seco e furfural, enquanto a graduação alcoólica e o teor de cobre diminuíram durante o envelhecimento. O teor de fenólicos totais aumentou, confirmando mudanças na coloração e aroma. Conclui-se que o envelhecimento altera os parâmetros físico-químicos e cromatográficos da cachaça, valorizando o produto final devido às interações entre a madeira e a bebida.

Palavras-chave: Cachaça; Amburana; Análises físico-químicas; Análises cromatográficas; Composição fenólica.

Abstract

Cachaça, a genuine Brazilian beverage, is considered to be a national heritage, and it is produced in several regions of the country. Derived from sugarcane juice, it undergoes fermentation, distillation, and bottling processes for commercialization. To increase the value of the product, producers have aged cachaça in different barrels made of Brazilian wood, seeking alternatives to oak, which is widely used in aging beverages. Storage/aging not only improves the sensory aspects, conferring special flavors, but also makes the product more competitive. The objective of the study

was to analyze the physicochemical parameters and the total phenolic composition of cachaças stored in Amburana (*Amburana Cearensis*) barrels for a period of 180 days at bimonthly intervals. The physicochemical parameters were determined according to the Ministry of Agriculture and Livestock, and the chromatographic and total phenolic analyses followed methodologies proposed in the literature. Increases in the concentrations of esters, volatile acidity, dry extract and furfural were observed, whereas the alcohol and copper concentrations decreased during aging. The total phenolic content increased, which confirmed the changes in color and aroma. It was concluded that aging alters the physical chemical and chromatographic parameters of cachaça and increases the value of the final product as a result of the interactions between the wood and the beverage.

Keywords: Cachaça; Amburana; Physical-chemical analysis; Chromatographic analysis; Phenolic composition.

Resumen

La cachaça, una bebida genuinamente brasileña, es considerada patrimonio nacional y se produce en varias regiones del país. Derivada del jugo de caña de azúcar, pasa por fermentación, destilación y embotellado para su comercialización. Para agregar valor, los productores han estado añejando cachaça en diferentes barriles hechos de maderas brasileñas, buscando alternativas al roble, que se utiliza ampliamente en el envejecimiento de bebidas. El envejecimiento no solo mejora los aspectos sensoriales, otorgando a la bebida sabores especiales, sino que también hace que el producto sea más competitivo. El objetivo del trabajo fue analizar los parámetros físico-químicos y la composición fenólica total de cachaças almacenadas en barriles de Amburana (*Amburana Cearensis*) durante un período de 180 días en intervalos bimestrales. Los parámetros físico-químicos se determinaron de acuerdo con el Ministerio de Agricultura y Ganadería, y los análisis cromatográficos y de fenólicos totales siguieron metodologías propuestas en la literatura. Los resultados mostraron aumentos en ésteres, acidez volátil, extracto seco y furfural, mientras que la graduación alcohólica y el contenido de cobre disminuyeron durante el envejecimiento. El contenido total de fenoles aumentó, confirmando cambios en el color y el aroma. Se concluye que el envejecimiento altera los parámetros fisicoquímicos y cromatográficos de la cachaça, agregando valor al producto final debido a las interacciones entre la madera y la bebida almacenada.

Palabras clave: Cachaça; Amburana; Análisis fisicoquímico y cromatográfico; Composición fenólica.

1. Introdução

A cachaça bebida genuinamente brasileira, nasceu com o nosso país e vem galgando espaço nacionalmente e internacionalmente. Atualmente é cantada em verso e prosa, produzida praticamente em todos os estados brasileiros e exportada para vários países.

Segundo a Instrução Normativa nº 539 de dezembro de 2022 (Brasil, 2022), Cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38,0 a 48,0% (v/v), a 20 °C, obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar crua com características sensoriais peculiares, podendo ser adicionada de açúcares. A cachaça é classificada quanto ao processo de destilação em cachaça de alambique, quando for produzida exclusivamente e em sua totalidade em alambique de cobre e obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar crua; ou cachaça, quando for produzida por outro método de destilação ou pela mistura de cachaças oriundas de diferentes métodos de destilação. A aguardente de cana e a cachaça são classificadas em relação ao seu processo de maturação em Aguardente de cana ou cachaça envelhecida: a bebida que contiver, no mínimo, 50% de seu volume envelhecido em recipiente de madeira, com capacidade máxima de 700 (setecentos) litros, por um período não inferior a 1 (um) ano e Aguardente de cana ou cachaça armazenada: a bebida que for armazenada em recipiente de madeira e que não se enquadra nos critérios definidos para o envelhecimento previstos no presente Padrão de Identidade e Qualidade (PIQ's). Este marco legal é essencial para preservar a identidade da cachaça e garantir a saúde dos consumidores.

Para a produção regular de cachaça no Brasil, é fundamental que o produtor tenha seu estabelecimento registrado junto ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e que cada produto por ele produzido tenha um certificado de registro de produto. O certificado de registro de estabelecimento garante que a empresa possui os requisitos mínimos para a produção. O certificado de registro de produto por sua vez, garante que os produtos estejam dentro dos Padrões de Identidade e Qualidade (PIQ'S) estabelecidos por lei. Os PIQ'S correspondem a especificação da composição, das características físicas, dos

parâmetros físico-químicos e sensoriais e do estado sanitário da bebida. Atualmente, os limites de padrões físico-químico da cachaça são estabelecidos pela Portaria MAPA nº 539, de 26 de dezembro de 2022 (Brasil, 2022).

Para o produtor garantir que suas cachaças se encontram dentro dos PIQ'S estabelecidos pelo MAPA, o mesmo deve submeter seus produtos periodicamente a análises de qualidade (físico-químicas e cromatográficas), em laboratórios especializados. Estes, por sua vez emitirão um laudo com as características do produto, atestando se o mesmo está dentro ou fora dos padrões para comercialização.

Com o intuito de agregar valor à bebida, comumente, os produtores realizam a prática de armazenamento e envelhecimento do produto recém-destilado em toneis fabricados de diferentes madeiras. Além do valor agregado obtido, a melhoria dos atributos sensoriais relacionados a sabores e aromas são rapidamente percebidos. Com isso, o armazenamento/envelhecimento mostra-se como uma vertente positiva para a melhoria do conjunto global das percepções sensoriais do produto.

No envelhecimento de cachaça, a madeira mais empregada no Brasil é o carvalho europeu ou americano. Apesar de ser largamente utilizada, estas espécies são importadas, não conhecendo sua procedência, tempo de uso e onerando o valor da bebida. Neste sentido, várias madeiras brasileiras como amburana, jatobá, castanheira, louro-canela, jequitibá e bálsamo vem sendo estudadas e utilizadas para a finalidade de envelhecimento. É de conhecimento que o processo de maturação e envelhecimento, influenciam a composição química e, conseqüentemente, alteram alguns valores dos PIQ's, em relação a bebida que foi analisada e colocada para armazenar ou envelhecer. Como a cachaça é uma bebida em franca expansão, as exigências dos mercados interno e externo fazem com que a preocupação com a qualidade da bebida e, conseqüentemente, melhorias na sua qualidade sejam implementadas.

Um dos compostos mais agregados durante o processo de envelhecimento da bebidas em barris de madeira são com os compostos fenólicos. Por definição, os compostos fenólicos correspondem a uma classe ampla de substâncias químicas vegetais, contendo, em sua estrutura química, um ou mais grupos OH ligados a um anel aromático. Em alimentos, esses compostos são capazes de apresentar forte potencial antioxidante, reduzindo o envelhecimento precoce e danos celulares. A partir da interação da bebida com a superfície da madeira dos barris de envelhecimento, macromoléculas de lignina, celulose e hemicelulose são degradadas por hidrólise e transformadas em moléculas menores, as quais são incorporadas com maior facilidade à bebida.

Assim, o presente estudo, teve como objetivos analisar os parâmetros físico-químicos e a composição fenólica total de cachaças armazenadas em barris de Amburana (*Amburana Cearensis*) por um período de 180 dias em intervalos bimestrais.

2. Metodologia

2.1 Obtenção das amostras

As amostras de cachaças foram obtidas na Engarrafadora Estiva, no Distrito de Abreus, município de Alto Rio Doce, Minas Gerais, no período de agosto de 2023 a fevereiro de 2024. Inicialmente, coletou-se a amostra recém destilada (sem armazenamento) e de 2 em 2 meses (durante 6 meses), coletaram-se amostras de armazenadas no mesmo barril de amburana. Estas, foram encaminhadas para o Laboratório de Análise de Qualidade de Aguardentes do Departamento de Química (DQI) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), para posteriores análises.

2.2 Análises físico-químicas, cromatográficas e compostos fenólicos totais das cachaças

As análises físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Análises de Qualidade de Aguardentes do Departamento de Química (DQI) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), seguindo as especificações estabelecidas na Instrução Normativa nº 24 de 08 de setembro de 2005 do MAPA (Brasil, 2005).

Os parâmetros analisados foram: graduação alcoólica, acidez volátil, ésteres, aldeídos, furfural, densidade relativa, cobre, extrato seco, álcoois superiores, (álcool propílico, álcool isobutílico, álcool isoamílico, álcool sec-butílico, álcool n-butílico), álcool metílico, carbamato de etila e acroleína.

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 (White Martins, Rio de Janeiro, Brasil) com fluxo de 1,4 mL min⁻¹. A programação de temperatura começou em 35 °C por quatro minutos, aumentou para 80 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹, manteve-se por 1 minuto e depois aumentou para 120 °C a uma taxa de 20 °C min⁻¹, onde foi mantida por 1 minuto. A temperatura foi então aumentada para 140 °C a uma taxa de 25 °C min⁻¹ 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.

A detecção e quantificação de acroleína e carbamato de etila 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 Anjos *et al.* (2011a), Machado *et al.* (2013) e Santiago *et al.* (2017b) 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⁻¹, 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⁻¹, 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.

A determinação de compostos fenólicos totais foi realizada a partir da técnica de Folin Ciocalteu, com adaptações propostas por Rodrigues *et al.* (2016) e Santiago *et al.* (2017a). Para essa, alíquotas de 1 mL de cachaça foram solubilizadas em 5 mL de água destiladas e 0,5 mL da solução de Folin Ciocalteu, seguida da adição de 1 mL de carbonato de sódio 5%, para melhor oxidação dos fenóis. Após a mistura, a solução foi mantida sob abrigo de luz por 60 minutos. As amostras foram lidas em espectrofotômetro, sob comprimento de onda equivalente a 725 nm. Os resultados obtidos foram comparados com a curva de calibração aplicada e os resultados de fenólicos totais expressos em concentrações equivalentes à ácido gálico (mgEq ácido gálico).

3. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos nas análises dos Padrões de Identidade e Qualidade para as amostras de cachaça estudadas estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados das análises físico-químicas e cromatográficas das amostras das cachaças estudadas.

Parâmetros	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Limite Máximo e Mínimo
Densidade Relativa (20 °C)	0,94077	0,94602	0,94617	0,94575	-x-
Cobre (mg L ⁻¹)	0,49	0,12	0,12	0,12	5,0
Extrato Seco a 100 °C (g L ⁻¹)	0,008	0,508	0,604	0,624	-x-
Grau Alcoólico Real a 20 °C (%V V ⁻¹)	45,21	42,22	42,12	42,08	48,0 - 38,0
Acidez Volátil em Ácido Acético (mg 100 mL ⁻¹ de Álcool Anidro)	62,95	74,41	78,14	79,29	150,0
Furfural (mg 100 mL ⁻¹ de Álcool Anidro)	0,36	0,41	0,51	0,54	5,0
Aldeídos em Aldeído Acético (mg 100 mL ⁻¹ de Álcool Anidro)	9,58	11,52	11,55	9,83	30,0
Ésteres em Acetato de Etila (mg 100 mL ⁻¹ de Álcool Anidro)	66,09	62,69	64,94	72,81	200,0
Álcoois Superiores Totais (mg 100 mL ⁻¹ de Álcool Anidro)	160,41	239,32	236,56	283,42	360,0
Álcool n-propílico (mg 100 mL ⁻¹ de Álcool Anidro)	39,04	75,40	72,59	53,37	-x-
Álcool Isobutílico (mg 100 mL ⁻¹ de Álcool Anidro)	37,29	60,27	60,52	48,44	-x-
Álcool Isoamílico (mg 100 mL ⁻¹ de Álcool Anidro)	84,08	103,65	103,45	81,61	-x-
Álcool sec-butílico (mg 100 mL ⁻¹ de Álcool Anidro)	<0,52	<1,60	<1,60	0,79	10,0
Álcool n-butílico (mg 100 mL ⁻¹ de Álcool Anidro)	<1,71	<1,22	<1,22	0,59	3,0
Soma dos Componentes Secundários (mg 100 mL ⁻¹ de Álcool Anidro)	299,39	388,35	391,70	445,35	650,0 - 200,0
Álcool Metílico (mg 100 mL ⁻¹ de Álcool Anidro)	<1,80	1,83	2,30	1,98	20,0
Carbamato de Etila (µg L ⁻¹)	<1,36	9,40	12,40	12,78	210,0
Acroleína (mg 100 mL ⁻¹ de Álcool Anidro)	<0,40	<0,48	<0,48	<0,48	5,0

Legenda: Amostra 1 - Cachaça recém destilada; Amostra 2 - Cachaça armazenada em tonéis de amburana por 2 meses; Amostra 3 - Cachaça armazenada em tonéis de amburana por 4 meses; Amostra 4 - Cachaça armazenada em tonéis de amburana por 6 meses. Fonte: Autores (2024).

Todos as amostras apresentaram valores dentro dos padrões estabelecidos pela legislação vigente (Brasil, 2022). Pelos dados descritos na Tabela 1, observou-se que os valores da densidade relativa se mantiveram constantes, todos, inferior a 1g/cm³. Isto já era de se esperar, pois como a cachaça é composta de água, etanol e outros compostos orgânicos, a densidade relativa deverá permanecer inferior a 1g/cm³ que é o valor da densidade da água.

Pela análise de extrato seco nas amostras, foi perceptível o aumento gradativo da massa residual em cada amostra. Esse aumento pode ser explicado pela extração de compostos da madeira, como taninos, pela cachaça. Como esses compostos não apresentam nenhuma volatilidade, resultam no aumento do valor do extrato seco.

Os valores de cobre, estão dentro dos padrões exigidos pela legislação vigente que é de 5 mg L⁻¹. Observou-se uma diminuição do teor de cobre da Amostra 1 para as demais e os valores permaneceram constantes após 2 meses de armazenamento.

Isto pode ter ocorrido pela formação de complexos do cobre presente na amostra recém destilada com substâncias fenólicas presentes na madeira e até mesmo a adsorção do metal pelos poros da madeira. Cardoso (2020) cita que a presença do cobre na bebida provém da constituição do material utilizado na construção dos alambiques. O uso de destiladores de cobre contribui para melhorar o aroma da bebida. Esse metal contribui para a eliminação de determinados odores desagradáveis observados em aguardentes destiladas em alambiques feitos com outros materiais, como o aço inox. Segundo Faria (2003), a aguardente destilada em alambiques de inox possui um aroma desagradável, devido à presença de compostos sulfurados.

Diversas alternativas têm sido utilizadas para reduzir o excesso do cobre em cachaça. Lima *et al.* (2006, 2009), pesquisaram três métodos para a remoção do metal. Estudaram a influência do carvão ativado, da resina de troca iônica e do carvão ativado com compósito de ferro sobre os níveis de cobre e outros congêneres. Concluíram que a resina de troca iônica se mostrou melhor para o tratamento de cachaça com excesso de cobre, por ser mais específica na troca de íons como o cobre, e não adsorver tanto os compostos orgânicos, essenciais à cachaça; entretanto, altera significativamente a proporção dos álcoois superiores.

Ocorreu uma diminuição do grau alcoólico em relação a amostra padrão, isto é, de 45,21 para 42%. Esta diminuição nos valores, provavelmente, se deu pela evaporação do álcool pela madeira e também pelas reações com os compostos ácidos oriundos da madeira para formação de ésteres (Santiago *et al.*, 2017a).

Pelos dados descritos, observa-se o aumento da acidez volátil, que apesar do aumento, comprovado pelos valores encontrados, está dentro dos padrões estabelecidos pela legislação vigente, que é de 150,0 mg 100 mL⁻¹ de álcool anidro. Sabe-se que, entre os produtos secundários formados durante a fermentação alcoólica, o ácido acético tem sido quantitativamente o principal componente da fração ácida das cachaças, expresso em acidez volátil. Quantidades elevadas desse ácido carboxílico estão frequentemente associadas à prática de estocagem da cana e contaminações do mosto por bactérias acéticas, decorrentes de um tempo excessivo de descanso entre o processo de fermentação e a destilação. Além do ácido acético e láctico, que são subprodutos normais da fermentação alcoólica, podem estar presentes em quantidades menores os ácidos butírico, propiônico e outros. A alta acidez presente em cachaças pode ser atribuída à contaminação da cana ou do próprio mosto fermentativo por bactérias acéticas e outras, seja na estocagem da cana ou no próprio caldo de cana, fazendo com que parte do substrato sofra fermentação acética, elevando, assim, a acidez e diminuindo o rendimento da produção de etanol (Anjos *et al.*, 2011b; Cardoso, 2020).

Como mencionado, nas cachaças recém destiladas, o principal ácido é o ácido acético, formado pela oxidação do etanol. Nas cachaças armazenadas/envelhecidas, o aumento da acidez está relacionado com os compostos extraídos da madeira, que por serem fenólicos apresentam características ácidas, além dos ácidos fenólicos também presentes na madeira (Santiago *et al.*, 2017a; Zacaroni *et al.*, 2011).

Cardoso (2020) cita que para melhorar o sabor, aroma e o aspecto global da bebida, as cachaças são usualmente armazenadas e envelhecidas em barris de madeira, diferentemente das cachaças recém-destiladas, que apresentam um sabor pungente e um aroma não muito agradável, devido ao fato de ainda não ter acontecido uma harmonização da bebida. O hábito de armazenamento/ envelhecimento está se tornando uma prática comum entre os produtores, que buscam agregar valores ao seu produto, tornando-o mais competitivo no mercado.

Santiago *et al.* (2014), comparando o perfil físico-químico de cachaças envelhecidas em tonéis de carvalho (*Quercus* sp) e amburana (*Amburana Cearensis*), observaram que os valores de acidez volátil se diferiram de madeira para madeira, justificado pelos diferentes valores de compostos fenólicos encontrados no decorrer do processo de envelhecimento, sendo que compostos fenólicos apresentam caráter ácido. Posteriormente, Santiago *et al.* (2016) avaliaram a concentração de acidez volátil em cachaças armazenadas em diferentes madeiras, como o carvalho e algumas madeiras nativas brasileiras. Os autores

observaram diferenças significativas quanto ao tipo de madeira e ao tempo de armazenamento. Pelos resultados, pode-se observar que a cachaça envelhecida em carvalho apresentou maior acidez seguida das madeiras jatobá, peroba, bálsamo e amburana. Estes dados, corroboram com os encontrados neste trabalho, onde ocorreu um aumento gradativo da acidez com o tempo de armazenamento.

As variações encontradas para as concentrações de metanol, aldeídos, furfural, acroleína e carbamato de etila foram pequenas. Estudos sobre armazenamento e envelhecimento de bebida mostraram que durante essa etapa pode aumentar as concentrações de furfural, visto que estes compostos são derivados das macromoléculas constituintes da madeira. A presença do furfural na bebida não envelhecida se deve possivelmente à presença de pequena quantidade de açúcares residual no vinho (Cardoso, 2020).

Observa-se um aumento na concentração de todos os álcoois superiores e a partir do quarto mês uma estabilização nos valores. Provavelmente, estes reagiram com os ácidos encontrados na amburana e na cachaça recém destilada para formação dos ésteres.

Os álcoois n-butílico e sec-butílico são formados durante o processo de fermentação provenientes da contaminação do mosto pela bactéria “*Clostridium acetobutylicum*”, sendo a toxicidade desses contaminantes considerada relativamente alta, quando comparada ao etanol. Essa contaminação pode ser reduzida, não deixando a cana-de-açúcar próxima a estábulos e locais de ordenha (Cardoso, 2020).

Observa-se pelos dados encontrados um aumento para a concentração de ésteres. Provavelmente, isto ocorreu pela reação dos álcoois extraídos da madeira com ácidos encontrados na cachaça. Os ésteres constituem a maior classe de compostos aromáticos (aroma) em bebidas alcoólicas. Os ésteres mais comuns encontrados são: acetato de etila, formato de etila (sabor artificial de rum), acetato de pentila (aroma de banana), acetato de octila (laranja), butirato de etila (abacaxi) e butirato de pentila (abricó) (Anjos *et al.*, 2011b; Cardoso, 2020; Santiago *et al.*, 2016; Santiago *et al.*, 2017a).

A formação dos ésteres ocorre no processo fermentativo, na destilação e envelhecimento. No processo de envelhecimento, os ésteres aromáticos são gerados pela interconversão dos compostos fenólicos e álcoois, como siringato de etila e vanilato de etila e os ésteres extraídos da madeira, como o homovanilato de metila e o siringato de metila (Alcarde, 2010; Santiago *et al.*, 2017a).

Observa-se que em todos os parâmetros, exceto acidez as variações foram pequenas durante o período analisado, inferindo que há um bom controle do produtor e pouca interferência do tipo de madeira em utilização.

A Tabela 2 apresenta o teor de fenólicos totais para as amostras estudadas. Pelos dados descritos, observa-se um aumento gradativo na quantificação dos compostos fenólicos pelo método de Folin Ciocalteu. Este aumento está relacionado ao tempo de armazenamento da bebida. Esta, em contato direto com a madeira, extrai os compostos fenólicos que vão agregar valor à cachaça, melhorando o sabor, aroma e o aspecto global da bebida. As cachaças são usualmente envelhecidas em barris de madeira, diferentemente das cachaças recém-destiladas, que apresentam um sabor pungente e um aroma não muito agradável, devido ao fato de ainda não ter acontecido uma harmonização da bebida.

Tabela 2 - Teor de fenólicos totais para as amostras estudadas.

Amostras	Teor de Fenólicos Totais
Amostra 1 – Recém destilada	0,00
Amostra 2 – Dois meses de armazenamento	45,18 ± 2,55
Amostra 3 – Quatro meses de armazenamento	88,01 ± 1,30
Amostra 2 – Seis meses de armazenamento	105,15 ± 3,23

Fonte: Autores (2024).

O processo de envelhecimento é uma etapa não obrigatória na produção da bebida; porém, é uma etapa importante, já que alguns estudos mostram a possibilidade de se agregar valor ao produto final quando essa etapa é inserida no processo de produção. O envelhecimento natural da cachaça consiste em armazená-la em recipientes de madeira apropriados por um tempo determinado. Nesse processo, ocorrem diversas reações químicas que proporcionam a incorporação de compostos provenientes das madeiras utilizadas na confecção dos tonéis, assim como reações entre alguns compostos presentes na bebida, os quais são provenientes de etapas anteriores ao envelhecimento. Assim, o envelhecimento, pode ser responsável por melhorias nas características organolépticas das bebidas, tornando seu sabor mais agradável e suave (Abreu-Lima *et al.*, 2005; Anjos *et al.*, 2011a).

Rodrigues *et al.* (2014) quantificaram compostos fenólicos em diferentes amostras de cachaça envelhecidas. Os autores observaram predomínio de diferentes compostos fenólicos em todas as amostras, os quais atribuíram essa diferença à composição fenólica devido a vários fatores, como o tipo de madeira, capacidade do barril, o período de envelhecimento, o pré-tratamento do barril, as condições ambientais, como a umidade e a temperatura do ambiente de armazenamento e o teor alcoólico das bebidas. A cachaça envelhecida em barris de carvalho apresentou predominância de siringaldeído (9,69 mg L⁻¹) e ácido gálico (6,32 mg L⁻¹); amburana continha predominantemente ácido vanílico (4,71 mg L⁻¹) e cumarina (4,08 mg L⁻¹), em bálsamo, o ácido vanílico (8,74 mg L⁻¹) e o ácido gálico (7,48 mg L⁻¹) e, na cachaça envelhecida em jequitibá, o siringaldeído (2,11 mg L⁻¹) e ácido gálico (1,49 mg L⁻¹).

Zacaroni *et al.* (2014) avaliaram a composição fenólica de cachaças envelhecidas em barris construídos de carvalho, jequitibá, castanheira, amburana, bálsamo, jatobá e louro-canela, empregando Análise de Componentes Principais (ACP). Os resultados indicaram que a cachaça envelhecida em castanheira (36 meses), carvalho (48 meses) e louro-canela diferiram das demais por possuírem um elevado teor de ácido gálico, ácido elágico e eugenol, respectivamente. As amostras envelhecidas em amburana (48 meses), bálsamo (36 e 48 meses), jequitibá, carvalho (24 e 36 meses) e jatobá apresentaram características semelhantes entre si, destacando a importância da análise ACP (Análise das componentes principais) para mostrar o efeito do tipo de madeira sobre a composição fenólica de cachaça envelhecida.

4. Conclusão

As cachaças analisadas estão dentro dos padrões estabelecidos pela Legislação Brasileira, ocorreu um aumento na concentração de álcoois superiores, estabilizando depois de 4 meses. Na concentração de acidez volátil, foi possível observar um aumento progressivo sugerindo aos produtores que para armazenar ou envelhecer cachaça, esta deve estar com valores de acidez o mais baixo possível e dentro dos parâmetros exigidos pela Legislação vigente.

O armazenamento/envelhecimento altera os parâmetros físico-químicos e cromatográficos da bebida, o que deveria ser olhado com muita atenção pelos dirigentes e associações, na elaboração dos Parâmetros de Identidade e Qualidade da Cachaça para cachaça armazenada/envelhecida (especialmente em termos da concentração de acidez volátil) estabelecidos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Vários estudos ainda devem ser realizados para melhor entender as mudanças que ocorrem em destilados envelhecidos, afim de melhorar a qualidade e segurança para os consumidores.

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., Sackz, A. A., Dórea, H. S., Santiago, W. D., Machado, A. M. R., Zacaroni, L. M. & Nelson, D. L. (2011). Evolution of the concentration of phenolic compounds in cachaça during aging in an Oak (*Quercus* sp.) Barrel. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22 (7), 1307-1314, 2011b.
- Abreu-Lima, T. L., Maia, A. B. R. A. & Oliveira E. Z. (2005). Efeitos sensoriais da adição de extratos de diferentes madeiras à cachaça. *Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos*, Curitiba, 23 (2), 347-360.
- Alcarde, A. R., Souza, L. M. & Bortoletto, A. M. (2014). Formation of volatile and maturation-related congeners during the aging of sugarcane spirit in oak barrels. *Journal of the Institute of Brewing*, 120 (4), p. 529-536.
- Alcarde, A. R., Souza, P. A. & Belluco, A. E. S. (2010). Aspectos da composição química e aceitação sensorial da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de diferentes madeiras. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 30 (1), 226-232.
- Alvarenga, G. F. (2023). *Relação entre a microbiota presente no processo de produção de cachaça e a qualidade físico-química da bebida* (Tese de doutorado). Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- Andrade-Sobrinho, L. G., Boscolo, M., Lima-Neto, B. S. & Franco, D. W. (2002). Carbamato de etila em bebidas alcoólicas (Cachaça, tiquira, uísque e grapa). *Química Nova*, 25 (6), 1074-1077.
- Anjos, J. P., Cardoso, M. G., Sackz, A. A., Zacaroni, L. M. & Santiago, W. D. (2011a). Identificação do carbamato de etila durante o armazenamento da cachaça em tonel de carvalho (*Quercus* sp) e recipiente de vidro. *Química Nova*, 34, p. 874-878.
- 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*, v. 47.
- BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). (2005, 8 de setembro). *Instrução normativa n.24*. Aprova o Manual Operacional de Bebidas e Vinagres. *Diário Oficial [da] União*, Brasília, 20 set. 2005, Seção I.
- BRASIL. (2022, 26 de dezembro). *Portaria nº 539*. Estabelece os padrões de identidade e qualidade da aguardente de cana e cachaça. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF.
- Caetano, D., Lima, C. M. G., Sanson, A. L., Silva, D. F., Hassemer, 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.
- Cardoso, M. G. (2020). Compostos secundários da cachaça. In: Cardoso, M. G. *Produção de aguardente de cana*. 4 ed. Lavras: Editora UFLA.
- Faria, J. B. (2003). O defeito sensorial das aguardentes de cana destiladas na ausência de cobre. In: Franco, M. R. B. (Ed.). *Aroma e sabor de alimentos*. São Paulo: Varela.
- Lima, A. J. B., Cardoso, M. G. & Guimarães, L. G. L. (2009). Efeito de substâncias empregadas para remoção de cobre sobre o teor de compostos secundários da cachaça. *Química Nova*, 32, 845-848.
- Lima, A. J. B., Cardoso, M. G., Guerreiro, M. C. & Pimentel, F. A. (2006). Emprego de carvão ativado para a remoção de cobre em cachaça. *Química Nova*, 29 (2), 247-250.
- Machado, A. M. R., Cardoso, M. G., Sackz, 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, 1233-1238.
- 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.
- Rodrigues, L. M. A., Cardoso, M. G., Batista, L. R., Santiago, W. D., Resende, J. M. V., Santiago, J. A., Gomes, M. S., Andrade, M. A., Teixeira, M. L., Passamani, F. R. F. (2014). Cachaças (Sugarcane Spirit) Aged Quantitation of Phenolic Compounds, Antibacterial and Antioxidant Activity. *American Journal of Plant Sciences*, 05 (20), 2935-3942.
- Rodrigues, L. M. A., Cardoso, M. G., Santiago, W. D., Soares, L. I., Passamani, F. R., Santiago, J. A., Lira, N. A., Nelson, D. L. & Batista, L. R. (2016). Phenolic extracts of cachaça aged in different woods and quantifying antioxidant activity and antifungal properties. *Journal of the Institute of Brewing*, 122 (4), 644-652.
- 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), 232-241.
- 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), 572-578.
- Santiago, W. D., Cardoso, M. G., Santiago, J. A., Gomes, M. S., Rodrigues, L. M. V., Brandão, R. M., Cardoso, R. R., D'ávila, G. B., Silva, B. L. & Caetano, A. R. S. (2014). 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), 3140-3150.

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), 624-634.

Zacaroni, L. M., Cardoso, M. G., Santiago, W. D., Mendonça, J. G. P., Nunes, C. A. & Duarte, F. C. (2014). Avaliação multivariada da composição fenólica de cachaças envelhecidas em diferentes barris de madeira. *Científica*, 42 (2), 101-107.

Zacaroni, L. N., Cardoso, M. G., Saczk, A. A., Moraes, A. R., Anjos, J. P., Machado, A. M. R. & Nelson, D. L. (2011). Determination of phenolic compounds and coumarins in sugar cane spirit aged in different species of wood. *Analytical Letters*, 44 (12), 2061-2073.