# Bebidas Fermentadas e Destiladas: pesquisas e aplicabilidades

ISBN: 978-65-88884-19-5

Capítulo 01

# Avaliação química de cachaça envelhecida em madeiras Brasileiras

Karla Cristina Rodrigues Cardoso Morais a\*, Lázaro Sátiro de Jesus a, Gislane Oliveira Ribeiroa, Márcio Caliaria, Flávio Alves Silvaa, Luciano Morais Liãob

<sup>a</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Escola de Agronomia, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, Goiânia, Goiás, Brasil (\*e-mail: karlagropan@hotmail.com).

<sup>b</sup> Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, Goiânia, Goiás, Brasil.

\*Autor correspondente: Karla Cristina Rodrigues Cardoso Morais Escola de Agronomia, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, Goiânia, Goiás, Brasil, E-mail de contato: karlagropan@hotmail.com.

Data de submissão:28-05-2022 Data de aceite: 27-07-2022

Data de publicação: 05-08-2022





# **RESUMO**

Introdução: O processo de envelhecimento da cachaça melhora a qualidade do produto tornando-o mais competitivo, pois promove diminuição do sabor alcoólico e da agressividade da bebida, com simultâneo aumento da doçura e do sabor, os quais são dependentes do tipo de madeira utilizada durante o envelhecimento. O conhecimento do perfil químico da bebida é importante uma vez que o mesmo é responsável pelas propriedades sensoriais e qualidade da mesma, permitindo ainda a identificação de compostos contaminantes. **Objetivo:** Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar as características físico-químicas e composição volátil de cachaça envelhecida por 12 meses em dornas de Ipê amarelo (Tabebuia sp.), Jatobá (Hymenaea sp.) e Sassafrás (Ocotea sp.). Material e métodos: As avaliações físico-químicas foram realizadas através das análises de acidez volátil, grau alcoólico, densidade e extrato seco e por cromatografia gasosa foram determinados os teores de aldeído, ésteres, metanol, alcoóis superiores, furfural e carbamato de etila. Resultados: As cachaças envelhecidas nas diferentes madeiras apresentaram aumento da acidez volátil, densidade e extrato seco. Por outro lado, apresentaram uma redução no grau alcoólico. Nas análises de compostos voláteis, todas as cachaças envelhecidas apresentaram aumento no teor de álcoois superiores, acetaldeído e carbamato de etila e não alterou as concentrações de ésteres e furfural. Com relação ao teor de metanol, somente a cachaça envelhecida em dornas de Ipê apresentou diferença significativa. Conclusão: As madeiras utilizadas para envelhecimento das bebidas apresentaram grande potencial de utilização, agregando diferentes características químicas e sensoriais às cachaças.

Palavras-chave: Madeiras brasileiras; Ipê; Jatobá; Sassafrás.

## 1 INTRODUÇÃO

A cachaça é uma bebida brasileira obtida pela destilação do caldo fermentado da cana-de-açúcar (CASTRO et al., 2020). É uma solução aquosa complexa, constituída de água, etanol, compostos orgânicos e inorgânicos (BORTEOLETTO et al., 2016). É a terceira bebida destilada mais consumida no mundo e, no Brasil, ocupa o primeiro lugar no mercado de destilados, com capacidade de produção de aproximadamente 1,3 bilhões de litros por ano sendo que, aproximadamente 70% desse total é proveniente da fabricação industrial e 30% de cachaça de alambique (CBRC, 2019). O Brasil consome quase toda a produção interna de cachaça e cerca de 1 a 2% é exportada para diversos países do mundo gerando receita de 15,61 milhões de dólares por ano (ABRABE, 2020; CARVALHO et al., 2020).

O aumento do consumo da bebida deve-se aos esforços contínuos na melhoria da qualidade desta. O processo de produção, como tipo de substrato utilizado, à cepa de levedura empregada, às condições de fermentação, de destilação e de envelhecimento da bebida são responsáveis pela qualidade química e propriedades sensoriais típicas da cachaça (MIRANDA et al., 2007). Fazem parte da constituição da bebida os compostos orgânicos como os álcoois superiores, ésteres, aldeídos, cetonas e ácidos orgânicos (BORTEOLETTO et al., 2016).

O processo de envelhecimento ou maturação é uma das etapas mais importantes que agrega valor e qualidade sensorial à cachaça. Este processo consiste, basicamente, em armazenar a bebida destilada em barris de madeira por um tempo determinado e em condições adequadas (ANJOS et al., 2011). Essa ação produz mudanças na composição química através de inúmeras transformações, incluindo reações entre os compostos secundários, provenientes da destilação, e da madeira, catalisadas pela presença do oxigênio introduzido nos barris através dos poros da madeira (MORI et al., 2006). Essas reações influenciam na cor, aroma e sabor da bebida, promovendo uma diminuição significativa da percepção alcoólica com aumento da doçura e sabor (CARVALHO et al., 2020; SILVA et al., 2020).

Devido à enorme contribuição que a madeira oferece a bebida, esta etapa se torna indispensável para a melhoria da cachaça, pois mesmo que o processo de fermentação e destilação da bebida tenha ocorrido de forma tecnicamente correta, sensorialmente, ela pode não alcançar os patamares de qualidade satisfatórios, em vista da presença de substâncias de aroma e sabor desagradáveis. Para eliminar, ou mesmo minimizar a presença desses componentes, ganha importância o período de maturação ou envelhecimento. É durante esse período que ocorrem reações de oxidação e esterificação, que tornam o produto sensorialmente aceitável. Barboza *et al.* (2010) verificaram que a cachaça submetida ao processo de envelhecimento teve uma melhor aceitação em relação à não envelhecida. Granato *et al.* (2014) atribuem a melhora da qualidade sensorial, principalmente, à oxidação e esterificação dos álcoois que são transformados em aldeídos e ésteres, assim como a oxidação dos produtos de degradação da lignina por etanólise.

A madeira tradicionalmente utilizada na manufatura dos barris para o envelhecimento de bebidas destiladas é o carvalho (*Quercus* sp.). No entanto, devido seu elevado custo para produção de barris, nas últimas décadas surgiu no Brasil uma crescente busca por madeiras nacionais que promovam mudanças nas características sensoriais da bebida. Diversos trabalhos atestaram e caracterizaram cachaças envelhecidas em madeiras como Amendoim (*pterogyne nitens*), Umburana (*amburana cearensis*), Cedro (*cedrela fissilis*), Jatobá (*hymenaea carbouril*), Ipê (*tabebuia sp*), Freijó (*cordia goeldiana*), Garapa (*apuleia leiocarpa*), Bálsamo (*myroxylon peruiferum*), Vinhático amarelo (*plathymenia foliosa*), Jequitibá (*cariniana legalis*), entre outras (DIAS *et al.*, 1998; FARIA *et al.*, 2003; AQUINO *et al.*, 2006; CATÃO *et al.*, 2011; SANTIAGO *et al.*, 2012; BORTOLETTO; ALCARDE, 2013; GRANATO *et al.*, 2014).

Visando a expansão mercadológica da cachaça, bem como a exigência do consumidor com relação à qualidade sensorial desta bebida torna-se necessário estudo do perfil químico das bebidas envelhecidas em diferentes madeiras. Portanto, esse trabalho teve como objetivo avaliar as características físico-químicas e composição volátil de cachaça envelhecida por 12 meses em dornas de Ipê amarelo (*Tabebuia* sp.), Jatobá (*Hymenaea* sp.) e Sassafrás (*Ocotea* sp.).

### **2 MATERIAL E MÉTODOS**

#### 2.1 Material

A matéria-prima utilizada foi cachaça não envelhecida, monodestilada em alambiques de cobre, correspondente à fração coração do processo de destilação. A mesma foi adquirida na empresa Alambique Cambéba sediada na cidade de Alexânia (GO, Brasil).

#### 2.2 Envelhecimento da bebida

A cachaça foi envelhecida em dornas de Ipê amarelo (*Tabebuia* sp.), Jatobá (*Hymenaea* sp.) e Sassafrás (*Ocotea* sp.) de volume de 20 litros durante 12 meses sob temperatura controlada (21 ± 5 °C) e umidade relativa de 65 ± 10%, protegido de luz solar e vibrações. Amostras das cachaças submetidas ao envelhecimento foram coletadas mensalmente e acondicionadas em frascos de vidro âmbar e encaminhadas para análises.

#### 2.3 Análises físico-químicas e composição volátil

Foram realizadas análises de acidez, densidade, extrato seco e grau alcoólico conforme método da AOAC (2005). Componentes voláteis foram determinados nas cachaças sem envelhecimento e nas armazenadas no período de seis e doze meses. As determinações dos compostos voláteis como acetaldeído, ésteres, metanol, álcoois superiores (N-propanol,

isobutílico e isoamílico) e furfural, foram realizadas através de cromatógrafo em fase gasosa com detector de ionização de chama (FID - Flame Ionization Detector) e injetor automático (Shimadzu, CG-17A, cidade, país) nas seguintes condições operacionais: temperatura de forno de 90 °C, fluxo de gás de 25 mL/min, coluna capilar DB-WAX 30 m x 0,25 mm. Para as análises de carbamato de etila foi utilizado cromatógrafo gasoso Focus CG/Thermo, equipado com injetor automático AS 3000, acoplado ao detector por espectrometria de massas DSQ/Thermo tendo a fonte por impacto eletrônico (IE) ajustado a 70 eV, o analisador presente foi um quadrupolo simples operando no modo de monitoramento seletivo de íons (SIM, do inglês Selected Ion Monitoring) para os íons de m/z 62, 74 e 89. Para a separação cromatográfica foi utilizada uma coluna capilar de fase polar (polietilenoglicol), TR-WAX MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). As temperaturas do injetor e da interface do detector foram mantidas a 220 °C, e empregou-se a seguinte programação de temperatura para o forno: 60 °C durante 2 minutos, elevada a 100 °C a uma taxa de 10 °C/min, na sequência, elevada à 120 °C e à 230 °C a uma taxa de 20 °C/min mantida por 2 min. O volume de amostra injetado foi de 1,0 μL em modo "split". Foi usado hélio como gás de arraste a um fluxo de 1 mL/min.

As identificações e as quantificações dos compostos voláteis foram realizadas através da comparação do tempo de retenção dos padrões analíticos e pelo método de adição de padrão, respectivamente.

#### 2.4 Delineamento experimental e tratamentos dos resultados

Adotou-se o delineamento inteiramente casualizado com três tratamentos (Ipê, Jatobá e Sassafrás) e quatro repetições (quatro dornas de cada madeira). Os dados foram tratados por análise de variância seguido por teste de Scott-Knott.

#### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

#### 3.1.1 Acidez volátil

As concentrações de acidez volátil variaram significativamente (p<0,05) ao longo do período de envelhecimento (Tabela 1). Observou-se que, independentemente da madeira utilizada, houve aumento na acidez volátil da cachaça, apresentando no final dos 12 meses valores de 117,8 mg.100 mL-¹ em dornas de Jatobá, 92,3 mg.100 mL-¹ em dornas de Ipê e 72,3 mg.100 mL-¹ em dornas de Sassafrás. Todas as bebidas envelhecidas apresentaram teores de acidez volátil dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira (150,0 mg.100 mL-¹) (BRASIL, 2005). O aumento da acidez durante o período de envelhecimento ocorre devido à incorporação de compostos oriundos da madeira, tais como ácidos orgânicos não voláteis, componentes secundários, taninos e compostos fenólicos (CARVALHO *et al.*, 2020). Alcarde, Souza e Belluco (2010) avaliaram a acidez volátil em aguardente armazenada em

barris de diferentes madeiras (amendoim, araruva, cabreúva, carvalho, cerejeira, grápia, ipêroxo, jequitibá e pereira) envelhecidas por três anos e observaram que independentemente da madeira houve um aumento da acidez da bebida. Os resultados corroboram também com os encontrados por Viana (2007) que avaliou a evolução da acidez em aguardente armazenada em barris (capacidade de 20L) das madeiras de ipê, jatobá e sassafrás em um período de 12 meses. O estudo verificou que durante o tempo de estocagem a acidez volátil aumentou gradativamente e que os barris de ipê apresentaram uma menor acidez volátil (49,71 mg.100 mL-¹), enquanto os barris de jatobá (61,92 mg.100 mL-¹) e sassafrás (68,03 mg.100 mL-¹) apresentaram maiores valores, respectivamente.

**Tabela 1.** Teores de acidez volátil, densidade, grau alcoólico e extrato seco das cachaças envelhecidas em dornas de Ipê, Jatobá e Sassafrás ao longo de 12 meses, com respectivas diferenças pelo teste de Scott-Knott (p<0,05).

Madeira	Mês	Acidez	Densidade	Grau alcoólico	Extrato seco
		(mg.100 mL <sup>-1</sup> )	(g.L <sup>-1</sup> )	(%)	(g.L <sup>-1</sup> )
Controle	0	53,6	0,951	40,9	0,128
	1	52,5e	0,959a	39,4a	0,395b
	2	57,6e	0,954c	39,1a	0,376b
	3	57,3e	0,954c	38,4a	0,378b
	4	59,5e	0,956b	38,2a	0,586a
	5	66,2d	0,955c	37,8a	0,610a
lpê	6	72,1c	0,954c	38,5a	0,568a
	7	72,7c	0,953d	38,8a	0,657a
	8	88,7a	0,954c	38,5a	0,794a
	9	82,1b	0,952d	38,6a	0,412b
	10	92,3a	0,952d	38,3a	0,699a
	11	84,0b	0,952d	38,5a	0,662a
	12	92,3a	0,954c	38,3a	1,020a
	1	57,8c	0,958a	38,6a	0,717b
	2	62,6c	0,956a	37,9a	0,851b
	3	57,1c	0,958a	37,5a	0,972b
	4	68,3c	0,958a	36,6a	1,228a
	5	64,7c	0,955a	36,0a	0,935b
Jatobá	6	74,0c	0,957a	35,3b	1,224a
	7	90,3b	0,956a	34,6b	1,693a
	8	108,1a	0,954a	34,3b	0,988b
	9	109,8a	0,956a	34,1b	1,517a
	10	109,8a	0,957a	33,1b	1,313a
	11	107,2a	0,956a	33,3b	1,461a
	12	117,8a	0,957a	31,5b	1,025b

#### Continuando Tabela 1

	1	55,2e	0,955b	38,7a	0,132c
	2	58,3e	0,956a	38,4a	0,199c
	3	58,1e	0,955b	37,8b	0,325b
	4	55,4e	0,958a	37,7b	0,256b
	5	62,7d	0,958a	37,1b	0,275b
Sassafrás	6	67,6c	0,954b	37,4b	0,252b
	7	58,6e	0,956a	36,9b	0,560a
	8	63,0d	0,956b	36,9b	0,318b
	9	67,1c	0,954b	37,4b	0,172c
	10	56,1e	0,954b	37,3b	0,207c
	11	79,0a	0,955b	37,3b	0,282b
	12	72,3b	0,955b	36,9b	0,370b

Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença estatística a 5% de significância pelo teste de Scott-Knott.

#### 3.1.2 Grau alcoólico

A Instrução Normativa nº 13 de 29/06/2005 estabelece os padrões de qualidade para a cachaça e determina graduação alcoólica entre 38 a 48% em volume (BRASIL, 2005). Nesse estudo, ao final dos 12 meses de envelhecimento, notou-se uma perda no volume inicial de etanol de 9,4% nas dornas de jatobá, 4% nas dornas de sassafrás e 2,6% nas dornas de ipê. Durante os meses de estocagem as cachaças armazenadas em dornas de jatobá e sassafrás apresentaram variações significativas (p<0,05) no grau alcoólico (Tabela 1), enquanto a envelhecida em dornas de ipê não variou significativamente ao longo do período de armazenamento. No final dos 12 meses as cachaças envelhecidas em dornas de jatobá e sassafrás apresentaram grau alcoólico inferior ao estabelecido pela legislação (38%) (BRASIL, 2005).

As perdas de álcool são muito comuns no decorrer do envelhecimento devido a porosidade das madeiras que permite trocas entre o líquido interno das dornas e o ambiente externo. Em virtude disso, seria interessante envelhecer cachaças com grau alcoólico inicial mais elevado do que o utilizado no presente estudo (40%), prática esta, muito utilizada por produtores de destilados. Segundo Miranda *et al.* (2007), as perdas de álcool ao longo do processo de envelhecimento, deve-se, principalmente, às condições ambientais e ao próprio consumo do etanol nas reações de esterificação com ácidos durante o armazenamento. No Brasil, é comum a perda de água e de álcool de 3 a 4% ao ano, seja pela qualidade dos barris ou pela idade das madeiras em uso. Em ambiente de baixa umidade relativa, a perda de água é favorecida, enquanto, a alta umidade favorece a perda de álcool através dos poros da madeira (NICOL, RUM, 2003).

Nesse estudo, as condições de armazenamento foram as mesmas para todos os tratamentos e repetições, onde as dornas (ipê, jatobá e sassafrás) foram confeccionadas

de tamanhos, geometrias e espessuras semelhantes. Possivelmente, as características intrínsecas como porosidade e permeabilidade de cada madeira, associadas às condições ambientais relacionadas à temperatura e umidade relativa do ar, permitiram reter a fração aquosa em proporção superior à fração alcoólica da bebida nas dornas de Jatobá e Sassafrás. Variações no teor de álcool de bebidas destiladas, no decurso do envelhecimento em barris de madeira, encontram-se relatados na literatura.

Da mesma forma, Alcarde, Souza e Belluco (2010) observaram perda no volume do destilado durante o período de envelhecimento, que variou entre 16 e 28%, em função da espécie de madeira utilizada. Observou-se ainda, que as madeiras que apresentam menor densidade foram aquelas em que a aguardente sob envelhecimento sofreu maior redução de volume. Essa tendência também foi observada nesse experimento, pois as madeiras Ipê, Jatobá e Sassafrás apresentaram valores de densidade de 0,90 g/cm³, 0,76 g/cm³ e 0,76 g/cm³, respectivamente.

#### 3.1.3 Densidade

A densidade variou significativamente (p<0,05) nas cachaças envelhecidas nas diferentes madeiras em relação a cachaça branca (Tabela 1). Porém, no decorrer dos meses, observou-se uma estabilização da densidade, sugerindo que a extração dos compostos da madeira ocorreu com maior intensidade nos primeiros meses de armazenamento, seguida de uma estabilização ao longo do período de estocagem. Estudo realizado por Mori *et al.*, (2006) avaliou 36 espécies de madeiras diferentes para o armazenamento da aguardente de cana-de-açúcar, verificando que as densidades de todas as aguardentes foram de aproximadamente 0,95 g.mL<sup>-1</sup>. Fato este também encontrado neste estudo (0,94 a 0,96 g.mL<sup>-1</sup>).

#### 3.1.4 Extrato seco

O teor de extrato seco na cachaça variou significativamente (p<0,05) em todas as madeiras estudadas (Tabela 1). O aumento no teor de extrato seco ocorre em função da degradação da lignina pelo etanol em compostos aromáticos, como a vanilina, siringaldeído, coniferaldeído e sinapaldeído. Além da extração desses compostos pelo álcool etílico, ocorrem ainda, alterações na lignina em virtude de oxidações e etanólise, as quais determinam percepções sensoriais como "baunilha", "adocicado" e "amadeirado" no destilado (PIGGOT, CONNER, 2003). Encontram-se vários relatos na literatura que concordam com os resultados apresentados neste trabalho, nos quais foram observados elevações na concentração de extrato seco em bebidas envelhecidas em barris de madeira (MORI *et al.*, 2006; CATÃO *et al.*, 2011; SANTIAGO *et al.* 2017).

### 3.2 COMPOSIÇÃO VOLÁTIL

#### 3.2.1 Acetaldeído

O acetaldeído é formado pela ação de leveduras durante estágios preliminares do processo de fermentação, tendendo a desaparecer nas etapas finais, d esde que o mosto sofra aeração. Outra forma de obtenção desses compostos é pela oxidação de etanol e alcoóis superiores (CARDOSO, 2006). O resultado encontrado neste estudo pelo método utilizado não detectou acetaldeído na cachaça branca. Porém, após 12 meses de envelhecimento, a concentração de acetaldeido aumentou para todas as madeiras avaliadas (Tabela 2). A cachaça envelhecida em madeira de Jatobá apresentou maiores concentrações de acetaldeído em relação à Sassafrás e Ipê, respectivamente, as quais não diferiram significativamente entre si. Esses valores, entretanto, estão abaixo de 30 mg.100 mL<sup>-1</sup> de etanol, índice máximo permitido na legislação brasileira vigente (BRASIL, 2005). O aumento do teor de acetaldeído é atribuído aos processos oxidativos que ocorrem durante o envelhecimento. Os resultados encontrados neste estudo corroboram com os verificados por Alcarde, Souza e Belluco (2010), que observaram aumento nos teores de acetaldeído a partir da decomposição química de pentose e hexoses extraídas das madeiras. Esta observação indica que as madeiras Ipê, Jatobá e Sassafrás incorporam compostos à bebida durante o período de envelhecimento.

#### 3.2.2 Ésteres

O acetato de etila é o éster predominante nas cachaças, correspondendo a aproximadamente 80% do total (Cardoso, 2006). Os ésteres são produzidos durante a fermentação pelas leveduras e pela esterificação dos ácidos graxos com etanol e ácido acético no decorrer do período de maturação. Essas reações também aceleram o processo de envelhecimento oxidativo e aumentam a produção de ésteres aromáticos, que participam ativamente da qualidade aromática das aguardentes.

As concentrações de ésteres nas cachaças envelhecidas em dornas de Ipê, Jatobá e Sassafrás não apresentaram diferenças significativas (p<0,05) ao longo do período de 12 meses de armazenamento (Tabela 2). Independentemente da madeira utilizada para o envelhecimento da cachaça, todas apresentaram teores de ésteres abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira (200 mg.100 mL-1 de etanol) (BRASIL, 2005), ao final do período de envelhecimento. Desta forma, pode-se concluir que ocorreram reações de esterificação entre as madeiras utilizadas e a cachaça durante o período de estocagem.

#### 3.2.3 Metanol

O metanol é um álcool indesejável na bebida devido à sua alta toxicidade. A ingestão, mesmo em quantidades reduzidas, por longos períodos, pode ocasionar cegueira ou mesmo

a morte (SERAFIM *et al.*, 2000). A origem deste álcool está associada à degradação da pectina, um polissacarídeo presente na cana-de-açúcar (PARAZZI *et al.* 2008). A cachaça envelhecida em dornas de Ipê apresentou diferença significativa (p<0,05) no período entre 6 e 12 meses de envelhecimento, enquanto, as envelhecidas nas dornas de Jatobá e Sassafrás não apresentaram variações significativas (p<0,05). (Tabela 2). Todavia, todas as madeiras apresentaram teores de metanol abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira (20,0 mg.100 mL<sup>-1</sup> de etanol) (BRASIL, 2005).

**Tabela 2.** Concentrações de acetaldeído, ésteres, metanol, N-propanol, isobutílico, isoamílico, furfural e carbamato de etila em cachaça branca e cachaças envelhecidas em dornas de Ipê, Jatobá e Sassafrás nos períodos de 6 e 12 meses, com respectivas diferenças pelo teste de Scott-Knott (p<0,05).

Madeira	Mês	ACET	ES	MET	AS	FUR	CE
Controle	0	ND	19,37	4,22	398,75	ND	134,89
lpê	6	4,93a	20,23a	3,69a	461,93 a	ND	156,01a
	12	4,61a	19,18a	4,78b	457,70 a	0,367	167,95a
Jatobá	6	6,53a	22,10a	3,48a	492,78 b	ND	148,20a
	12	5,81a	21,64a	3,83a	544,01 a	ND	153,57a
Sassafrás	6	4,13 a	22,78a	3,23a	459,21 a	ND	156,32a
	12	5,20 a	21,63a	4,28a	453,23 a	ND	168,84a

Letras similares na mesma coluna indicam que não existe diferença estatística a 5% de significância pelo teste de Scott-Knott. ACET: acetaldeído mg.100 mL-1 de etanol; ES: ésteres mg.100 mL-1 de etanol; MET: metanol mg.100 mL-1 de etanol; AS: Álcoois superiores mg.100 mL-1 de etanol (Somatória dos álcoois N-propanol, ISO-butílico, ISO-amílico); FUR: furfural mg.100 mL-1 de etanol e CE: carbamato de etila µg.L-1 de etanol; ND: Não detectado.

# 3.2.4 Álcoois superiores (N-propanol, isobutílco, isoamilíco)

A concentração de álcoois superiores é calculada pela soma das quantidades de 1-propanol, isobutanol e álcool isoamílico. Os álcoois superiores são caracterizados por conterem mais de dois átomos de carbono (BORTOLETTO, SILVELLO, ALCARDE, 2015). São produtos metabólicos decorrentes do crescimento das leveduras e do aproveitamento de aminoácidos como fonte de nutrientes amoniacais. Sua formação é influenciada pelas condições do meio de fermentação, da quantidade e viabilidade do inóculo, da temperatura e do teor alcoólico final do mosto fermentado (MIRANDA et al., 2008), como também do processo de destilação e tipo de aparelho usado para destilação que pode contribuir com a presença destes compostos na bebida (BORTOLETTO, SILVELLO, ALCARDE, 2015). Os álcoois com até cinco átomos de carbono, como os álcoois propílico e amílico e seus isômeros, contribuem para a formação do bouquet aromático. Porém, quantidades excessivas

de álcoois superiores prejudicam a qualidade da aguardente.

Os resultados deste estudo mostraram que o Jatobá se destacou com o maior valor para os teores de álcoois superiores (544,01 mg.100 mL-1) depois as cachaças envelhecidas em ipê (457,70 mg.100 mL-1) e por último as cachaças envelhecidas em sassafrás (453,23 mg.100 mL-1). Observa-se que todas as amostras apresentaram teores de álcoois superiores acima do limite estabelecido pela legislação brasileira (360,0 mg.100 mL-1 de etanol) (BRASIL,2005). Isso pode ser explicado pela alta concentração de álcoois superiores na cachaça branca (398,75 mg.100 mL-1). Os fatores que contribuem para o aumento da concentração de álcoois superiores na cachaça são as temperaturas elevadas durante o processo fermentativo e o pH muito ácido. Durante o processo de envelhecimento o aumento de álcoois superiores ocorre em virtude da redução de volume ocasionado pelas taxas de evaporação durante o armazenamento, já que os vapores que se desprendem são constituídos principalmente de água e etanol (DIAS, MAIA, NELSON, 1997; CARDOSO, 2006).

É importante frisar que embora tenha sido observados acréscimos nos teores de álcoois superiores, não houve diferença significativa (p<0,05) nos teores dos álcoois n-propílico, isobutílico e isoamílico ao longo do período de envelhecimento nas dornas de Ipê e Sassafrás (Tabela 2).

#### 3.2.5 Furfural

Apenas as cachaças envelhecidas em dornas de Ipê apresentaram no término dos 12 meses de envelhecimento quantidade detectável de furfural. Nas cachaças envelhecidas em dornas de Jatobá e Sassafrás o teor de furfural não foi detectado (Tabela 2). O furfural, cuja presença é indesejável na bebida, pode originar-se em diferentes etapas do processo de produção da cachaça, tais como pela pirogenização da matéria orgânica depositada no fundo dos alambiques, ou mesmo, durante o envelhecimento da bebida por meio da ação de ácidos sobre pentoses, hexoses e seus polímeros (hemiceluloses) da madeira dos recipientes utilizados no armazenamento da bebida, sendo assim, o aumento de furfural observado na cachaça armazenada em dornas de Ipê pode estar relacionado à ação dos ácidos sobre as pentoses e seus polímeros, como relatado por Masson *et al.* (2007).

#### 3.2.6 Carbamato de etila

O carbamato de etila (CE), substância altamente carcinogênica, é um contaminante orgânico, cuja quantificação em aguardentes de cana passou a ser exigida a partir de junho de 2010. É encontrado naturalmente em baixas concentrações em diferentes bebidas alcoólicas e em alguns alimentos fermentados (BARCELOS *et al.*, 2007). Sua origem e formação ainda não estão bem elucidadas. Porém, Bruno *et al.* (2007) e Polastro *et al.* (2001) citam que o principal mecanismo proposto para a formação do CE ocorre por meio

do metabolismo das leveduras durante o processo fermentativo, onde há a degradação enzimática da arginina em ureia, a qual reage com etanol produzindo o CE. Além da presença de precursores nitrogenados durante o processo de destilação e de altas temperaturas, sob condições ácidas. Essa reação é favorecida quando o produto é submetido a longos períodos de armazenamento (LIU *et al.*, 2011). Outras reações relevantes que promovem a formação do CE em bebidas alcoólicas envolvem reações entre o etanol e diferentes precursores nitrogenados, tais como fosfato de carbamila e cianeto que são catalisados pelo cobre ou pela auto-oxidação de compostos insaturados induzidos pela radiação ultravioleta, à qual é considerada um precursor durante e após o processo de destilação (MASSON, 2009). Por meio dos resultados obtidos, pode-se observar que as cachaças envelhecidas em dornas de Ipê, Jatobá e Sassafrás não apresentaram diferenças significativas (p<0,05) nos teores de CE ao longo do período de envelhecimento (Tabela 2). Todas as amostras apresentaram concentração dentro do limite estabelecido pela legislação brasileira (210,00 μg.L<sup>-1</sup>) (BRASIL, 2014).

Durante o período de envelhecimento, o teor de CE aumentou ~20% na cachaça armazenada em dornas de Ipê, 11,8% na cachaça armazenada em dornas de Jatobá e 20,5% na cachaça armazenada em dornas de Sassafrás em relação a cachaça branca. Anjos et al. (2011) estudaram a evolução dos teores de CE em cachaças armazenadas por 12 meses em tonéis de carvalho (Quercus sp) e recipientes de vidro. Os autores notaram uma tendência de estabilização na concentração de CE para a cachaça proveniente do recipiente de vidro, enquanto, para a cachaça envelhecida na madeira, o aumento na concentração de CE tendeu a ser progressivo durante o período de estocagem. Os resultados encontrados neste estudo sugerem que, a formação do CE durante o período de armazenamento da cachaça acontece de maneira gradativa, por meio da reação entre o etanol e a ureia formada por meio da degradação de precursores nitrogenados, intrínsecos ao processo de produção da bebida e envelhecimento.

#### 4 CONCLUSÃO

O processo de envelhecimento agrega valor e qualidade sensorial à cachaça, promovendo uma diminuição da percepção alcoólica e aumento da doçura e do sabor. As características sensoriais são dependentes do tipo de madeira utilizada, bem como do período de maturação. O carvalho é a madeira tradicionalmente utilizada, no entanto, a busca por madeiras brasileiras é interessante por reduzir o custo de produção e promover diferentes propriedades sensoriais a bebida.

As cachaças envelhecidas em madeiras brasileiras (Ipê, Jatobá e Sassafrás) durante 12 meses apresentaram composição química diferente da cachaça branca. Nas madeiras avaliadas, o processo de envelhecimento provocou aumento nos teores de acidez volátil, densidade, extrato seco, acetaldeído, álcoois superiores e carbamato de etila. Provocaram ainda redução no grau alcoólico da bebida e não alterou os teores de ésteres e furfural. O

aumento na concentração de metanol foi observado apenas na cachaça envelhecida em dornas de Ipê.

A proposta de envelhecimento de cachaças em novas madeiras é uma alternativa interessante para reduzir o custo de produção, aumentar o portfólio de produtos e oferecer produtos com características sensoriais diferenciadas para o consumidor.

#### **AGRADECIMENTOS**

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), a FAPEG (Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de Goiás) e CNPQ (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico).

#### **REFERÊNCIAS**

ABRABE (Associação Brasileira de Bebidas). **Mercado 2018**. Disponível em: http://www.abrabe.org.br/mercado.php. Acesso em: 05 ago. 2020.

AOAC Association Of Official Analytical Chemists. Official Methods Of Analysis Of AOAC International. 18th etd., **AOAC International**, Washington, 2005.

ANJOS, Jeancarlo P. dos 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**, v. 22, p. 1307-1314, 2011.

BARBOZA, Ricardo Augusto Bonotto et al. Efeito do envelhecimento na qualidade da cachaça produzida por pequenos produtores. **Revista ciência em extensão**, p. 46-56, 2010.

BORTOLETTO, Aline M.; ALCARDE, André R. Congeners in sugar cane spirits aged in casks of different woods. **Food Chemistry**, v. 139, n. 1-4, p. 695-701, 2013. BORTOLETTO, Aline Marques; CORREA, Ana Carolina; ALCARDE, André Ricardo. Aging practices influence chemical and sensory quality of cachaça. **Food research international**, v. 86, p. 46-53, 2016.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n. 28, de 8 de agosto de 2014. **Aprova o regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para cachaça**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 11 agosto, 2014. Disponível em: <a href="https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/instrucao-normativa-no-28-de-8-de-agosto-de-2014.pdf/view. Acesso em: 02 jul. 2019.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n. 13, de 29 de junho de 2005. **Aprova o regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para cachaça**. Diário Oficial da

República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 30 junho, 2005. Disponível em: <a href="https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/instrucao-normativa-no-13-de-29-de-junho-de-2005.pdf/view.">https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/instrucao-normativa-no-13-de-29-de-junho-de-2005.pdf/view.</a> Acesso em: 02 jul. 2019.

CARVALHO, Débora Gonçalves et al. Determination of the concentration of total phenolic compounds in aged cachaça using two-dimensional fluorescence and mid-infrared spectroscopy. **Food chemistry**, v. 329, p. 127142, 2020.

CASTRO, Mariana C. et al. Lignin-derived phenolic compounds in cachaça aged in new barrels made from two oak species. **Heliyon**, v. 6, n. 11, p. e05586, 2020. CATÃO, Catarina G. et al. Qualidade da madeira de cinco espécies florestais para o envelhecimento da cachaça. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, p. 741-747, 2011.

CARVALHO, Débora Gonçalves et al. Determination of the concentration of total phenolic compounds in aged cachaça using two-dimensional fluorescence and mid-infrared spectroscopy. **Food chemistry**, v. 329, p. 127142, 2020.

CENTRO BRASILEIRO DE REFERÊNCIA DA CACHAÇA (CBRC). **Números da Cachaça 2019**. Disponível em: http://www.expocachaca.com.br/bh/numeros-da-cachaca.shtml. Acesso em: 02 jul. 2019.

DIAS, Silvia; MAIA, Amazile; NELSON, David. Efeito de diferentes madeiras sobre a composição da aguardente de cana envelhecida. **Food Science and Technology**, v. 18, p. 331-334, 1998.

FARIA, João B. et al. Evaluation of Brazilian woods as an alternative to oak for cachaças aging. **European Food Research and Technology**, v. 218, n. 1, p. 83-87, 2003.

GRANATO, Daniel et al. Feasibility of different chemometric techniques to differentiate commercial Brazilian sugarcane spirits based on chemical markers. **Food Research International**, v. 60, p. 212-217, 2014.

LIMA, U. A. **Produção nacional de aguardentes e potencialidades dos mercados internos e externo**. In: MUTTON, M. J. R.; MUTTON, M. A. (Ed.). **Aguardente de cana:** produção e qualidade. Jaboticabal: FUNEP, p. 54-98, 1992.

MIRANDA, Mariana Branco de et al. Qualidade química de cachaças e de aguardentes brasileiras. **Food science and technology**, v. 27, p. 897-901, 2007.

MORI, F. A.; MENDES, L. M.; SILVA, J. R. M.; TRUGILHO, P.F. Influência da qualidade da madeira no envelhecimento da aguardente de cana-de-açúcar. In: CARDOSO, M.G. (Ed.). **Produção de aguardente de cana-de-açúcar de cana.** 2. ed. Lavras: UFLA, cap. 7, p.243-268, 2006.

PARAZZI, Clóvis et al. Avaliação e caracterização dos principais compostos químicos da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de carvalho (*Quercus* sp.). **Food** 

**Science and Technology,** v. 28, p. 193-199, 2008.

SANTIAGO, Wilder Douglas et al. Perfil físico-químico e quantificação de compostos fenólicos e acroleína em aguardentes de cana-de-açúcar armazenadas em tonéis de diferentes madeiras. **Científica**, v. 40, n. 2, p. 189-197, 2012.

SANTIAGO, Wilder Douglas; CARDOSO, Maria das Graças; NELSON, David Lee. Cachaça stored in casks newly constructed of oak (Quercus sp.), amburana (Amburana cearensis), jatoba (Hymenaeae carbouril), balsam (Myroxylon peruiferum) and peroba (Paratecoma peroba): alcohol content, phenol composition, colour intensity and dry extract. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 123, n. 2, p. 232-241, 2017.

DA SILVA, Flávio Alves et al. Evolution of the content of phenolic compounds, antioxidant activity and color in organic sugarcane spirit aged in barrels of different woods. Research, **Society and Development**, v. 9, n. 5, p. e138953302-e138953302, 2020.

SETSER, C. S. Sensory evaluation. In: **Advances in baking technology**. Springer, Boston, MA, 1993. p. 254-291.