ISSN: 1696-8352

Perfil químico, antioxidante e cromatográfico de cachaça envelhecida em tonéis de carvalho americano, castanha-do-pará, amburana e bálsamo em 12 meses

Chemical, antioxidant and chromatographic profile of cachaça aged in American oak, Brazil nut, amburana and balsam barrels for 12 months

Perfil químico, antioxidante y cromatográfico de la cachaza envejecida en barricas de roble americano, nuez de Brasil, amburana y bálsamo durante 12 meses

DOI: 10.55905/oelv23n2-080

Receipt of originals: 1/17/2025
Acceptance for publication: 2/12/2025

Dianiny de Cássia Sousa Mendes
Doutora em Ciência e Tecnologia de Alimentos
Instituição: Instituto Federal de Goiás
Endereço: Aparecida de Goiânia, Goiás, Brasil
E-mail: dradianiny@gmail.com

Renata Carvalho de Freitas
Mestra em Ciência e Tecnologia de Alimentos
Instituição: Universidade Federal de Goiás
Endereço: Goiânia, Goiás, Brasil
E-mail: dradianiny@gmail.com

Bruna Melo Miranda
Doutora em Ciência e Tecnologia de Alimentos
Instituição: Universidade Federal da Bahia
Endereço: Salvador, Bahia, Brasil
E-mail: bruna.melo.miranda@gmail.com

Cristiane Maria Ascari Morgado
Doutora em Agronomia
Instituição: Universidade Estadual de Goiás
Endereço: Quirinópolis, Goiás, Brasil
E-mail: cristiane.morgado@ueg.br

Julio Cesar Colivet Briceno
Doutor em Engenharia de Alimentos
Instituição: Universidade Federal de Goiás
Endereço: Goiânia, Goiás, Brasil
E-mail: julio_colivet@ufg.br

Flavio Alves da Silva
Doutor em Engenharia de Alimentos
Instituição: Universidade Federal de Goiás
Endereço: Goiânia, Goiás, Brasil
E-mail: flaviocamp@ufg.br

Márcio Caliari
Doutor em Tecnologia de Alimentos
Instituição: Universidade Federal de Goiás
Endereço: Goiânia, Goiás, Brasil
E-mail: macaliari@ufg.br

Tatianne Ferreira de Oliveira
Doutora em Engenharia de Processos
Instituição: Universidade Federal de Goiás
Endereço: Goiânia, Goiás, Brasil
E-mail: tatianne_ferreira_oliveira@ufg.br

RESUMO
Neste estudo, avaliou-se o impacto do envelhecimento em tonéis de carvalho americano, castanha-do-pará, amburana e bálsamo sobre o perfil químico, antioxidante e cromatográfico da cachaça ao longo de 12 meses. A cachaça recém-destilada utilizada apresentou grau alcoólico e teores de álcoois superiores acima dos limites legais, enquanto os demais parâmetros atenderam à Instrução Normativa MAPA n° 13/2005. O teor de furfural apresentou variações significativas durante o envelhecimento, com aumentos de 161,84% (carvalho), 247,30% (castanheira), 233,33% (amburana) e 192,68% (bálsamo). Os barris de castanheira, amburana e bálsamo, sendo de primeiro uso, contribuíram para os maiores ganhos de furfural. Os teores de furfural nos diferentes barris variaram entre 0,63 e 1,83 mg/100 mL de álcool anidro, dependendo do tipo de madeira. O potencial antioxidante foi avaliado por meio da descoloração do DPPH nos extratos alcoólicos e aquosos. Para os extratos alcoólicos, a descoloração variou de 3,19% a 27,02%, com os barris de bálsamo apresentando os maiores valores finais. Nos extratos aquosos, os valores oscilaram entre 0,00% e 1,59%, novamente com o bálsamo destacando-se como a madeira que proporcionou o maior potencial antioxidante. Os resultados indicam que o tipo de madeira utilizada no envelhecimento da cachaça influencia diretamente seu perfil químico e propriedades antioxidantes, com destaque para os barris de bálsamo em ambos os aspectos.

Palavras-chave: Barris de Madeira, Potencial Antioxidante, Cachaça Envelhecida e Cromatografia.

ABSTRACT

This study evaluated the impact of ageing in American oak, Brazil nut, amburana and balsam barrels on the chemical, antioxidant and chromatographic profile of cachaça over 12 months. The newly distilled cachaça used had an alcoholic strength and higher alcohol content above the legal limits, while the other parameters complied with MAPA Normative Instruction 13/2005. The furfural content showed significant variations during ageing, with increases of 161.84% (oak), 247.30% (chestnut), 233.33% (amburana) and 192.68% (balsam). The chestnut, amburana and balsam barrels, being of first use, contributed to the highest furfural gains. The furfural content in the different barrels varied between 0.63 and 1.83 mg/100 mL of anhydrous alcohol, depending on the type of wood. The antioxidant potential was assessed by means of DPPH decolorization in the alcoholic and aqueous extracts. For the alcoholic extracts, discoloration ranged from 3.19% to 27.02%, with the balsam barrels showing the highest final values. In the aqueous extracts, the values ranged from 0.00% to 1.59%, again with balsam standing out as the wood that provided the greatest antioxidant potential. The results indicate that the type of wood used to age cachaça directly influences its chemical profile and antioxidant properties, with balsam barrels standing out in both respects.

Keywords: Wooden Barrels, Antioxidant Potential, Aged Cachaça and Chromatography.

RESUMEN

Este estudio evaluó el impacto del envejecimiento en barricas de roble americano, nuez de Brasil, amburana y bálsamo sobre el perfil químico, antioxidante y cromatográfico de la cachaza durante 12 meses. La cachaza recién destilada utilizada presentaba un grado alcohólico y una graduación alcohólica superiores a los límites legales, mientras que los demás parámetros cumplían la Instrucción Normativa 13/2005 del MAPA. El contenido de furfural presentó variaciones significativas durante el envejecimiento, con aumentos de 161,84% (roble), 247,30% (castaño), 233,33% (amburana) y 192,68% (bálsamo). Las barricas de castaño, amburana y bálsamo, al ser de primer uso, contribuyeron a los mayores aumentos de furfural. El contenido de furfural en las diferentes barricas varió entre 0,63 y 1,83 mg/100 mL de alcohol anhidro, dependiendo del tipo de madera. El potencial antioxidante se evaluó mediante decoloración DPPH en los extractos alcohólicos y acuosos. En los extractos alcohólicos, la decoloración osciló entre el 3,19% y el 27,02%, siendo las barricas de bálsamo las que mostraron los valores finales más elevados. En los extractos acuosos, los valores oscilaron entre el 0,00% y el 1,59%, destacando de nuevo el bálsamo como la madera que proporcionó el mayor potencial antioxidante. Los resultados indican que el tipo de madera utilizado para envejecer la cachaza influye directamente en su perfil químico y en sus propiedades antioxidantes, destacando las barricas de bálsamo en ambos aspectos.

Palabras clave: Barricas de Madera, Potencial Antioxidante, Cachaça Envejecida y Cromatografía.

1 INTRODUÇÃO

A cachaça é uma das bebidas alcoólicas mais emblemáticas do Brasil, tem seu valor cultural e econômico ampliado pelo envelhecimento em bairros de madeira, processo que intensifica seu perfil sensorial e químico. Durante esse período, compostos antioxidantes são formados ou liberados a partir da interação entre os componentes da bebida e os constituintes da madeira, desempenhando um papel essencial na estabilidade oxidativa e no prolongamento da vida útil do produto (Santiago et al., 2014).

O cobre, por sua vez, é um elemento amplamente presente na produção de cachaça, devido ao uso de alambiques de cobre na destilação. Embora contribua para a eliminação de compostos sulfurados indesejáveis, sua presença em concentrações pode catalisar reações de oxidação, comprometendo a qualidade da bebida (Cavalheiro et al., 2003; Corassa; Nardi, 2023). Assim, compreender as interações entre o cobre e os compostos antioxidantes durante o envelhecimento é fundamental para o controle dos parâmetros químicos e de qualidade do produto final.

A cromatografia, técnica analítica amplamente utilizada, desempenha um papel crucial na identificação e quantificação de compostos formados ou transformados durante o envelhecimento da cachaça. Entre esses compostos, destaca-se o furfural, que é produzido pela manipulação térmica de açúcares presentes na madeira do barril. Este composto é um indicador importante das condições de envelhecimento e também contribui para o perfil aromático específico da bebida, além de possuir propriedades antioxidantes potenciais (Oliveira et al., 2024).

Por final, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar, o perfil antioxidante, bem como os ésteres, aldeídos totais, alcoóis superiores (álcool n-propanol, isobutílico e isoamílico), álcool, n-butílico, álcool sec-butílico, álcool metílico, cobre e furfural em cachaças envelhecidas por 12 meses em barris de carvalho americano – *Quercus rubra*, castanha-do-pará - *Bertholletia excelsa Kunth***,** amburana - *Amburana cearenses* e bálsamo – *Myroxylon balsamum*), a fim de caracterizar as modificações destes compostos em um binômio tempo x compostos da madeira adquiridos no envelhecimento da cachaça.

2 METODOLOGIA

2.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

2.1.1 Potencial antioxidante

A atividade antioxidante foi realizada de acordo com o método desenvolvido por Brand-Willams, Cuvelier e Berset (1995) de DPPH, com base na redução da absorbância na região visível de comprimento de onda de 517 nm do radical DPPH• (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) por antioxidantes.

2.1.2 Determinação de cobre e furfural

O cobre foi quantificado por espectrofotometria de absorção atômica com chama de ar/acetileno oxidante, utilizando lâmpada de cátodo oco de cobre, com a bebida destilada desalcoolizada, segundo o método da adição padrão. O método foi desenvolvido, conforme Instrução Normativa n° 24 de 08/09/05, MAPA (BRASIL, 2005).

2.2 CROMATOGRAFIA GASOSA

As análises cromatográficas foram realizadas para determinação dos ésteres, aldeídos totais, alcoóis superiores (totais, n-propanol, isobutanol, isoamílico, sendo realizadas a cada quatro meses (tempo zero, tempo 4, tempo 8 e tempo 12).

Essas análises foram realizadas em cromatográfico gasoso Geração 8000 (CG-001), com programação de temperatura, equipado com um detector de ionização de chama e um integrador adequado à medida das áreas dos picos. A coluna cromatográfica empregada foi OHIO VALLEY - 30 Meter x 0.53 mm Cwax 20M 1.0 Micron e gás de arraste Nitrogênio 40 psi. O método foi desenvolvido conforme Instrução Normativa n° 24 de 08/09/05, MAPA (BRASIL, 2005).

3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos foram avaliados quanto ao nível de significância com $p \leq 0,05$ (pelo teste de Tukey) entre as médias obtidas das diferentes amostras em todo o período de duração do envelhecimento da cachaça, por meio de programas como o software SAS (Sas, 1993) e pelo programa *Statistica* versão 5.0 (Statistica, 1995).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 POTENCIAL ANTIOXIDANTE

Três tipos de extratos (etéreo, alcoólico e aquoso) foram obtidos das cachaças armazenadas em diferentes barris. No extrato etéreo, a descoloração do DPPH variou de 0,00% a 15,95% nos barris de carvalho, de 0,00% a 10,13% nos de castanheira, de 0,00% a 12,01% nos de amburana e de 0,00% a 14,82% nos de bálsamo. Para o extrato alcoólico, os valores de descoloração do DPPH oscilaram entre 3,19% e 21,58% nos barris de carvalho, 3,19% e 17,26% nos de castanheira, 3,19% e 20,86% nos de amburana e 3,19% e 27,02% nos de bálsamo. Já no extrato aquoso, o potencial antioxidante variou entre 0,00% e 0,72% nos barris de carvalho, 0,00% e 1,01% nos de castanheira, 0,00% e 0,72% nos de amburana e 0,00% e 1,59% nos de bálsamo. Esses resultados indicam que as cachaças armazenadas nos barris de bálsamo apresentaram os maiores valores finais de potencial antioxidante, tanto no extrato alcoólico quanto no aquoso.

Vários estudos testam diferentes solventes e métodos de extração para certificar a máxima solubilização dos antioxidantes presentes na amostra. O tipo de solvente e a polaridade podem afetar a transferência de elétrons e de átomos de hidrogênio, que é aspecto chave na medida da capacidade antioxidante. A presença de compostos não antioxidantes nas soluções testadas, também, pode afetar os resultados (pérez-jiménez; sauracalixto, 2006). O rendimento da extração depende tanto do solvente utilizado (ou; Hampsch-woodill; prior, 2001; gray et al., 2002; yilmaz; toledo, 2006).

Como descrevem pérez-jiménez e saura-calixto (2006), as diferenças observadas na atividade antioxidante, quando são utilizados diferentes solventes extratores, podem ser maiores se a amostra analisada for um alimento, visto que representa uma matriz complexa de diferentes componentes, que podem estabelecer, entre si e com os solventes, inúmeras e diferentes interações.

4.2 DETERMINAÇÃO DE COBRE E FURFURAL

A cachaça recém destilada utilizada neste trabalho apresentou valores médios de grau alcoólico e alcoóis superiores acima da legislação. Os demais parâmetros atenderam aos padrões legais vigentes, estabelecidos pela Instrução Normativa do MAPA n° 13 de 29/06/ 2005 (Brasil, 2005), como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Médias obtidas na cachaça recém destilada, ponto zero

Determinações	**Unidade**	**Valores de Referência**	**Cachaça**	**C. V.[(2)]**
PA (Extrato Etéreo)	% descoloração	-------	0,00	0,00
PA (Extrato Alcoólico)	% descoloração	--------	3,18	0,00
PA (Extrato Aquoso)	% descoloração	--------	0	0,00
Ésteres em acetato de etila	mg/100 mL de a.a	≤200	39,5	0,00
Aldeídos em aldeído acético	mg/100 mL de a.a	≤30	3,2	0,00
Álcoóis superiores	mg/100 mL de a.a	≤360	365,8	0,00
Álcool n-butílico (1-butanol)	mg/100 mL de a.a	≤3	1,6	0,00
Álcool sec-butílico (2-butanol)	Mg/100 mL de a.a.	≤10	1,4	0,00
Álcool metílico	mg/100 mL de a.a	≤20	3,6	0,00
Cobre	mg/L de amostra	≤5	4,3	0,00

*PA = Potencial antioxidante; C.V. [(2)] = Coeficiente de variação; a.a. = álcool anidro
Fonte: Autores

Os resultados médios mensais de furfural da cachaça envelhecida nos barris de carvalho, castanheira, amburana e bálsamo, por um período de doze meses, estão apresentados, na Tabela 2.

A concentração de furfural na cachaça envelhecida em barris de carvalho, castanheira, amburana e bálsamo demonstrou diferença significativa ($p>0,05$) entre as repetições ao longo dos doze meses de envelhecimento.

A variação do teor ficou entre 0,76 à 1,23 mg/100 mL de álcool anidro nos barris de carvalho, de 0,74 à 1,83 mg/100 mL de álcool anidro nos de castanheira, de 0,63 à 1,47 mg/100 mL de álcool anidro nos de amburana e de 0,82 à 1,58 mg/100 mL de álcool anidro nos de bálsamo com aumento de 161,84%, 247,30%, 233,33% e 192,68% respectivamente, dos valores de furfural, durante os doze meses de envelhecimento. As cachaças envelhecidas nos barris de castanheira, amburana e bálsamo apresentaram os maiores ganhos de furfural, provavelmente, por serem barris de primeiro uso.

Alcarde, Souza, Belluco (2010) determinaram os aspectos da composição química e aceitação sensorial da aguardente de cana-de-açúcar, envelhecida por 3 anos em barris de diferentes madeiras (amendoim, araruva, cabreúva, carvalho, cerejeira, grápia, ipê-roxo, jequitibá e pereira). Observou-se que a aguardente envelhecida nos tonéis de ipê-roxo (0,46 mg/100 mL de álcool anidro) foi a que apresentou maior concentração de furfural. As aguardentes envelhecidas nos tonéis de amendoim (0,26 mg/100 mL de álcool anidro), araruva (0,28 mg/100 mL de álcool anidro), cabreúva (0,33 mg/100 mL de álcool anidro), carvalho (0,29 mg/100 mL de álcool anidro), cerejeira (0,28 mg/100 mL de álcool anidro), jequitibá (0,32 mg/100 mL de álcool anidro) e pereira (0,25 mg/100 mL de álcool anidro) apresentaram concentração de furfural similar. A aguardente envelhecida nos barris de grápia (0,17 mg/100 mL de álcool anidro) foi a que apresentou menor concentração de furfural.

Esses valores são inferiores aos encontrados neste trabalho, entretanto os valores iniciais foram 416,67% maiores que os valores iniciais da cachaça utilizada no experimento de Alcarde, Souza, Belluco (2010).

O furfural, cuja presença é indesejável na bebida, resulta da decomposição química de carboidratos. Pode ser formado 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 e seus polímeros (hemiceluloses), que podem estar presentes nos recipientes de madeira utilizados no armazenamento da bebida. Sendo assim, o aumento observado neste experimento pode estar relacionado à ação dos ácidos sobre as pentoses e seus polímeros como relatado pelos autores Moreno e Barroso (2002) e Masson et al. (2007).

Estão descritas, na Tabela 2, as médias das repetições, desvio padrão e coeficientes de variação (C.V.) da concentração de furfural, dos quatro tratamentos que foram utilizados neste estudo.

Tabela 2. Médias das repetições, desvio padrão e coeficientes de variação (C.V.) da concentração de furfural mg/100 mL de álcool anidro, dos quatro tratamentos.

MÊS	CARVALHO	C.V.*	CASTANHEIRA	C.V.*	AMBURANA	C.V.*	BÁLSAMO	C.V.*
	C, A		b, A		a, A		d, A	
1	0,77±0,01	0,01	0,76±0,04	0,06	0,71±0,05	0,07	0,85±0,02	0,03
	B, A		d, A		a, AB		c, A	
2	0,78±0,02	0,03	0,91±0,07	0,08	0,73±0,05	0,07	0,89±0,04	0,04
	b, AB		d, B		a, BCD		c, AB	
3	0,88±0,06	0,06	1,11±0,10	0,09	0,81±0,05	0,06	0,94±0,02	0,03
	b, AB		d, B		a, CDE		c, AB	
4	0,88±0,05	0,06	1,17±0,12	0,1	0,85±0,06	0,07	0,99±0,06	0,06
	b, BC		d, BC		a, CDE		c, AB	
5	0,97±0,10	0,11	1,25±0,08	0,07	0,91±0,07	0,08	1,01±0,06	0,06
	b, BCD		d, CD		a, DEF		c, BC	
6	1,00±0,04	0,04	1,34±0,08	0,06	0,95±0,06	0,07	1,08±0,09	0,08
	b, CDE		d, CD		a, EFG		c, BC	
7	1,06±0,07	0,07	1,40±0,06	0,04	1,01±0,07	0,07	1,09±0,09	0,08
	b, CDEF		d, DE		a, FG		c, CD	
8	1,10±0,04	0,08	1,49±0,10	0,07	1,06±0,10	0,09	1,19±0,13	0,11
	b, DEF		d, EF		a, G		c, D	
9	1,14±0,06	0,06	1,57±0,09	0,06	1,13±0,12	0,11	1,27±0,08	0,06
	a, DEF		d, F		c, H		b, DE	
10	1,14±0,05	0,05	1,64±0,06	0,04	1,35±0,07	0,05	1,34±0,02	0,01
	a, EF		d, FG		b, H		c, EF	
11	1,16±0,03	0,03	1,71±0,06	0,04	1,39±0,06	0,06	1,45±0,02	0,02
	a, F		d, G		b, H		c, F	
12	1,27±0,01	0,01	1,80±0,05	0,03	1,44±0,05	0,03	1,55±0,02	0,01

*Coeficiente de variação; a, b,c, d, letras minúsculas iguais na mesma linha significam que os tratamentos não diferiram entre si ($p \leq 0,05$), pelo teste de Tukey. A, B, C, letras maiúsculas iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença entre os tempos com um nível de significância de 5%, pelo teste de Tukey.

Fonte: Autores

As médias mensais dos resultados da concentração de furfural foram submetidas à análise estatística pelo teste de Tukey ao nível de 5%. Pode-se observar que os tratamentos apresentaram diferença significativa ($p>0,05$) entre si. Durante o envelhecimento em barris de madeira, observou-se aumento da concentração de furfural na cachaça nos quatro tratamentos.

Os valores de concentração de furfural encontrados neste estudo estão abaixo dos limites estabelecidos pela legislação vigente. Na cachaça armazenada em barris de carvalho, as médias de furfural não apresentaram diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre os meses um a quatro. Na cachaça armazenada em barris de castanheira, os valores médios de furfural nos meses um e dois diferiram ($p > 0,05$) dos meses três a doze. Na cachaça armazenada em barris de amburana, as médias de furfural não apresentaram diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre os meses um, dois e três, sendo que o mês seis diferiu ($p > 0,05$) dos meses quatro, cinco, sete e oito, mas o mês sete foi semelhante aos meses cinco, seis, oito e nove, enquanto os meses dez, onze e doze diferiram ($p > 0,05$) dos meses um a nove. Na cachaça armazenada em barris de bálsamo, as médias de furfural nos meses um e dois foram semelhantes ($p \leq 0,05$) aos meses três, quatro e cinco. O mês dez foi semelhante aos meses oito, nove e onze; o mês onze não diferiu dos meses dez e doze; e o mês doze foi semelhante ao mês onze.

Aquino et al. (2006) analisaram 28 amostras de cachaças envelhecidas, provenientes de pequenos produtores do Estado do Ceará e três amostras de cachaças de primeira linha de grandes produtores dos Estados de Minas Gerais, Pernambuco e Ceará. Três cachaças (Cariri, Maciço de Baturité e Ibiapaba) apresentaram teores de 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) anomalamente elevados quando comparados aos determinados nas demais amostras. Esses autores concluíram que altos valores de 5-HMF podem ser oriundos de barris bastante usados, que não sofreram tratamento para a sua recuperação, como a raspagem de suas paredes e uma nova queima, uma vez que o tratamento térmico e a manutenção do tonel influenciam a composição química final do produto. Os barris de carvalho deste estudo foram reutilizados e as cachaças armazenadas apresentaram valores de furfural menores que as dos barris de castanheira, amburana e bálsamo que foram barris de primeiro uso.

5 CROMATOGRAFIA GASOSA

5.1 ÉSTERES TOTAIS

A formação de ésteres é responsável pelo aroma típico, agradável, pungente e suave que a cachaça adquire com o envelhecimento, os quais contribuem para a formação do buquê (Cardoso, 2006). Estão descritas, na Tabela 3, as médias das repetições, desvio padrão e os coeficientes de variação (C.V.) da concentração de ésteres totais dos quatro tratamentos que foram utilizados neste estudo.

Tabela 3. Médias das repetições, desvio padrão e coeficientes de variação (C.V.) da concentração de ésteres totais (mg/100 mL de álcool anidro) dos quatro tratamentos que foram utilizados neste estudo.

		Tratamentos							
	Mês	**Carvalho**	**C.V***	**Castanheira**	**C.V.***	**Amburana**	**C.V.***	**Bálsamo**	**C.V.***
Ésteres Totais (mg/100 mL de álcool anidro)	0	aA 39,5±0,00	0	a, A 39,50±0,00	0	a, A 39,50±0,00	0	a, A 39,50±0,00	0
	4	d, B 54,65±7,01	0,13	c, B 49,12±2,08	0,04	a, A 43,90±0,35	0,01	b, A 46,22±1,99	0,04
	8	d, B 57,65±5,26	0,09	c, B 53,05±3,99	0,08	a, A 44,08±5,73	0,13	b, A 44,50±6,05	0,14
	12	d, B 65,40±3,47	0,05	c, C 57,40±1,90	0,03	a, A 45,63±3,47	0,08	b, A 47,22±6,03	0,13

*Coeficiente de variação; a, b, c, d, letras minúsculas iguais na mesma linha significam que os tratamentos não diferiram entre si ($p \leq 0,05$), pelo teste de Tukey. A, B, C, letras maiúsculas iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença entre os tempos com um nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.
Fonte: Autores

As médias mensais dos resultados da concentração de ésteres foram submetidas à análise estatística pelo teste de Tukey ao nível de 5%. A cachaça não envelhecida (branca) no tempo zero não apresentou diferença significativa ($p \leq 0,05$). Pode-se observar que nos meses quatro, oito e doze, os tratamentos apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) entre si. Durante o envelhecimento em barris de madeira, observou-se aumento da concentração de ésteres na cachaça nos quatro tratamentos, entretanto, esses valores estão abaixo do exigido pela legislação (≤200 mg/100 mL de álcool anidro) (BRASIL, 2005).

A concentração de ésteres na cachaça branca, no tempo zero, diferiu ($p>0,05$) das cachaças envelhecidas nos meses quatro, oito e doze para os tratamentos com carvalho e castanheira, entretanto, não houve diferença entre os meses de envelhecimento ($p\leq0,05$) nos tratamentos com amburana e bálsamo. Os ésteres gerados através da interconversão dos compostos fenólicos, tais como siringato de etila e o vanilato de etila, e os ésteres extraídos da madeira (homovanilato de metila e siringato de metila), são consequência do processo de envelhecimento (Vichi *et al.*, 2007), o que, também, poderia explicar o aumento do teor de ésteres na cachaça envelhecida deste experimento.

Na Tabela 4. a seguir estão apresentados os dados obtidos pela injeção dos padrões no cromatógrafo gasoso.

Tabela 4. Dados obtidos com a injeção dos padrões por cromatografia gasosa

Componentes	**Tempo de retenção (min.)**	**Área**
Propanol	2,250	3,4900
Acetato de etila	2,883	121,8150
Metanol	3,366	55,9110
2-butanol	6,533	51,9370
n-propanol	6,916	418,7850
Isobutanol	8,600	614,8970
1-butanol	10,700	72,8840
1-pentanol	13,833	2591,0760
Lactato de etila	17,233	67,1020

Fonte: Autoria Própria

5.2 ALDEÍDOS TOTAIS

Estão apresentadas, na Tabela 5, as médias das repetições, desvio padrão e os coeficientes de variação (C.V.) da concentração de aldeídos totais em acetaldeídos dos quatro tratamentos que foram utilizados neste estudo.

Tabela 5. Médias das repetições, desvio padrão e os coeficientes de variação (C.V.) da concentração de aldeídos totais dos quatro tratamentos que foram utilizados neste estudo.

		Tratamentos							
	Mês	**Carvalho**	**C.V***	**Casta-nheira**	**C.V.***	**Ambu-rana**	**C.V.***	**Bálsamo**	**C.V.***
Aldeídos Totais (mg/100 mL de álcool anidro)	0	Aa 3,2±0,00	0	a, A 3,2±0,00	0	a, A 3,2±0,00	0	a, A 3,2±0,00	0
	4	b, B 5,5±0,78	0,14	c, B 7,8±1,30	0,017	a, B 5,3±0,44	0,08	a, B 5,3±0,61	0,12
	8	b, C 7,2±0,62	0,09	d, C 13,4±2,05	0,15	c, C 7,4±0,75	0,1	a, BC 6,5±0,61	0,15
	12	c, D 8,9±0,57	0,06	d, D 18,0±1,97	0,11	b, C 7,6±0,98	0,13	a, C 7,3±0,95	0,13

*Coeficiente de variação; a, b, c, d, letras minúsculas iguais na mesma linha significam que os tratamentos não diferiram entre si (p≤0,05), pelo teste de Tukey. A, B, C, letras maiúsculas iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença entre os tempos com um nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.
Fonte: Autores

As médias dos resultados da concentração de aldeídos totais foram submetidas à análise estatística pelo teste de Tukey ao nível de 5%. Pode-se observar que nos meses quatro, oito e doze, os tratamentos apresentaram diferença significativa (p>0,05) entre si, entretanto, no mês quatro, o tratamento com amburana não diferiu (p≤0,05) do bálsamo. A concentração de aldeídos totais na cachaça branca, no tempo zero, diferiu (p>0,05) das cachaças envelhecidas nos meses quatro, oito e doze para todos os tratamentos.

O teor de aldeídos para a cachaça envelhecida em todos os tratamentos apresentou diferença significativa (p>0,05) entre os meses quatro, oito e doze. Entretanto, os meses oito e doze da amburana não diferiram (p≤0,05) entre si; o mês quatro não diferiu (p≤0,05) do mês oito, o mês oito não diferiu (p≤0,05) dos meses quatro e doze e o mês doze não diferiu (p≤0,05) do mês oito nos barris de bálsamo. Alcarde, Souza e Belluco (2010) estudaram os aspectos da composição química da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida por 3 anos em barris de diferentes madeiras (amendoim, araruva, cabreúva, carvalho, cerejeira, grápia, ipê-roxo, jequitibá e pereira). A aguardente envelhecida apresentou uma diminuição na concentração de aldeídos de 24,80% no tratamento com carvalho e de 40,06% no tratamento com cerejeira (amburana). Esses valores diferenciam dos resultados apresentados neste experimento, em que houve um acréscimo no teor de aldeídos totais de 196,87% na cachaça armazenada em barris de carvalho e de 181,2% na dos barris de amburana. Uma das reações químicas mais importantes durante a maturação

e que altera os componentes do destilado é a oxidação e a formação de acetal. Exemplos de oxidação são a formação de acetaldeído e ácido acético a partir do álcool etílico (Reazin, 1981) e a formação de dimetilsulfóxido a partir de dimetilsulfeto (Piggott; Conner, 2003).

Miranda et al. (2008) avaliaram por um período de 390 dias o perfil da composição química da aguardente sob envelhecimento em tonéis de carvalho de 20 L. O teor de aldeídos da aguardente aumentou 125% ao longo dos 390 dias de envelhecimento do destilado. Esses valores diferenciam deste trabalho, em que o teor de aldeídos totais da cachaça envelhecida em barris de carvalho aumentou 196,87%. O equilíbrio entre aldeídos livres, hemi-acetal e acetal é influenciado pelo pH e a concentração de álcool etílico (Piggott; Conner, 2003) e também pelo tipo de madeira do barril

A importância do controle do acetaldeído deve-se, principalmente, ao fato de que a Agência Internacional para Pesquisas sobre o Câncer (IARC) classifica esta substância como pertencente ao Grupo 2B (possível carcinogênico para humanos) e o associa à formação de câncer de esôfago após ingestões de grandes quantidades de bebidas alcoólicas (IARC, 2007).

5.3 ÁLCOOIS SUPERIORES

Os alcoóis superiores são produzidos, geralmente, a partir da degradação de alguns aminoácidos e sua produção tende a aumentar quando há lentidão no processo fermentativo. Variáveis como armazenagem prolongada da cana, temperatura não controlada durante a fermentação, pH do mosto, níveis de inoculação, linhagem da levedura, quantidade de nitrogênio presente, grau de aeração durante a fermentação, podem promover a degradação dos referidos aminoácidos, promovendo a formação de alcoóis superiores (Boza; Horii, 1998; Pereira *et al.*, 2003).

Estão descritas, na Tabela 6, as médias das repetições, desvio padrão e coeficientes de variação (C.V.) da concentração de alcoóis superiores totais dos quatro tratamentos que foram utilizados neste estudo.

Tabela 6. Médias das repetições, desvio padrão e os coeficientes de variação (C.V.) da concentração de alcoóis superiores totais dos quatro tratamentos que foram utilizados neste estudo.

		Tratamentos							
	Mês	**Carvalho**	**C.V***	**Castanheira**	**C.V.***	**Amburana**	**C.V.***	**Bálsamo**	**C.V.***
Alcoóis superiores Totais (mg/100 mL de álcool anidro)	0	a, BC 365,8±0,00	0	a, A 365,8±0,00	0	a, A 365,8±0,00	0	a, A 365,8±0,00	0
	4	d, AB 345,4±7,70	0,02	c, B 327,0±9,72	0,03	a, B 313,2±4,39	0,01	a, B 311,8±31,53	0,1
	8	b, A 325,4±13,15	0,06	d, C 330,6±12,87	0,04	c, C 335,3±20,18	0,06	a, BC 335,3±148,37	0,44
	12	d, C 387,3±11,24	0,03	d, D 329,5±13,29	0,04	b, C 344,3±34,71	0,1	a, C 316,8±141,01	0,45

*Coeficiente de variação; a, b, c, d, letras minúsculas iguais na mesma linha significam que os tratamentos não diferiram entre si (p≤0,05), pelo teste de Tukey. A, B, C, letras maiúsculas iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença entre os tempos com um nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.
Fonte: Autores

As médias dos resultados da concentração de alcoóis superiores foram submetidas à análise estatística pelo teste de Tukey ao nível de 5%. Pode-se observar que o tratamento nos meses quatro, oito e doze apresentaram diferença significativa (p>0,05) entre si.

A concentração de alcoóis superiores na cachaça branca, no tempo zero, diferiu

(p>0,05) das cachaças envelhecidas nos meses quatro, oito e doze nos barris de carvalho, castanheira e amburana, entretanto não diferiu (p≤0,05) dos meses de envelhecimento nos barris de bálsamo. Para a cachaça envelhecida em barris de carvalho, o teor de alcoóis superiores nã apresentou diferença significativa (p≤0,05) entre os meses quatro e oito, entretanto diferira (p>0,05) do mês doze.

A concentração de alcoóis superiores para a cachaça envelhecida em barris d castanheira, amburana e bálsamo não apresentou diferença significativa (p≤0,05) entre os

meses quatro, oito e doze Souza et al. (2009) analisaram 30 amostras de cachaça, 14 envelhecidas, 14 prata 1 blend e 1 orgânica, do Norte Fluminense do Estado do Rio de Janeiro. Os valores do alcoóis superiores foram obtidos pela soma dos alcoóis iso-butílico (2-metil propanol), isoamílico (2-metil -1-butanol e 3-metil-1-butanol) e propílico (1-propanol). Houve um grande variação no teor de alcoóis superiores, com mínimo de 120,8 e máximo de 554, mg/100 mL álcool anidro, com uma diferença de 352,4%. Apenas uma marca excedeu a limite máximo permitido pela legislação atual, sendo que em todas as demais cachaças, o teores deste composto apresentavam-se dentro dos limites estipulados

pela legislação (≤36 mg/100 mL álcool anidro) (BRASIL, 2005a). Diferente desses resultados, a variação no teo de alcoóis superiores no tempo doze deste experimento apresentou mínimo de 287,5 máximo de 398,1 mg/100 mL álcool anidro, com uma diferença de 51,1%, inferior ao 352,4%.

6 CONCLUSÃO

Ao final de doze meses de estudo, pode-se observar que a cachaça envelhecida apresentou aumento do componete furfural e do potencial antioxidante e diminuição do teor de cobre. As análises cromatográficas demonstraram aumento de ésteres totais, aldeídos totais e alcoóis superiores nas cachaças armazenadas nos barris de carvalho e diminuição de alcoóis superiores nos barris de castanheira, amburana e bálsamo, n-butílico e metanol. Os valores de alcoóis superiores das cachaças armazenadas nos barris de carvalho ficaram acima do valor determinado pela legislação, o que não é preocupante porque antes da comercialização dessas amostras, elas devem sofrer ajuste do grau alcoólico e, consequentemente, diluída ajusta-se aos teores previstos na legislação. O conhecimento das características químicas da cachaça armazenada em barris de diferentes madeiras pode predizer a qualidade que se deseja agregar ao produto final, selecionando o melhor material para o recipiente de envelhecimento.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio financeiro dos Colégios Tecnológicos do Estado de Goiás (CO-TEC), Universidade Federal de Goiás (UFG), Centro de Educação, Trabalho e Tecnologia (CETT) da UFG, Fundação Rádio e Televisão Educativa e Cultural (FRTVE), em parceria com a Secretaria de Estado da Retomada (SER) e Governo do Estado de Goiás, através do Convênio no 01/2021 - SER (Processo nº. 202119222000153) por meio do Edital de Pesquisa COTEC/CETT/SER Nº 02/2023.

REFERÊNCIAS

ALCARDE, A. R.; SOUZA, P. A.; BELLUCO, A. E. S. Aspectos da composição química e aceitação sensorial da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de diferentes madeiras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, supl. 1, p. 226-232, 2010.

AQUINO, F. W. B; NASCIMENTO, R. F; RODRIGUES, S; CASEMIRO, A. R. S. Determinação de marcadores de envelhecimento em cachaças. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 1, p. 145-149, 2006.

BORGUINI, R. G. **Avaliação do potencial antioxidante e algumas características físico-químicas do tomate *(Lyopersicon esculentum)* orgânico em comparação ao convencional.** 2006. 178 f. Tese (Doutorado em Saúde Pública) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

BOZA, Y.; HORII, J. Influência da destilação sobre a composição e a qualidade sensorial da aguardente de cana-de-açúcar. **Ciência e Tecnologia de Alimentos,** Campinas, v. 18, n. 4, p. 391-396, 1998.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, Londres, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 24 de 28 de set. 2005b.** Manual de análise de bebidas e vinagres: destilados. Diário Oficial da União, Brasília, 2005. 67 p. (Manual operacional de bebidas e vinagres, caderno 5).

CAVALHEIRO, S. F. L.; SOBRINHO, L. G. A.; FARIA, J. B.; CARDELLO, H. M. A. B. Influência do envelhecimento no teor de cobre em cachaças. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamenot de Alimentos**, v. 21, n. 1, p. 99-108, 2003.

CARDOSO, M. G. Análises físico-químicas de aguardente. In: _____. **Produção de aguardente de cana.** 2. ed. Lavras: UFLA, 2006. p. 203-232.

CORASSA, S. A. Determinação de cobre em amostras de cachaça artesanal produzidas na região de Itapira-SP. **Observatório de la economia latino-americana**, v. 21, n. 12, p. 27808-27823, 2023.

GRAY, D. A.; CLARK, M. J.; BAUX, C.; BUTING, J. P.; SALTER, A. M. Antioxidant activity of oat extracts added to human LDL particles and in free radical trapping assays. **Journal of Cereal Science,** Londres, v. 36, n. 2, p. 209-218, 2002.

LABUZA, T. P**. Shelf-life dating of foods**. Westport: Food e Nutrition Press, 1982. 500 p.

MASSON, J. ; **CARDOSO, M. G. ; VILELA, F. J. ; PIMENTEL, F, A. ; ANJOS, J. P. ; MORAIS, A. R.** . Parâmetros físico-químicos e cromatográficos em aguardentes de cana queimada e não queimada. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 31, n. 6, p. 1805-1810, 2007.

MIRANDA, M. B.; MARTINS, N. G. S.; BELLUCO, E. S.; ALCARDE, A. R. Perfil físico-químico de aguardente durante envelhecimento em tonéis de carvalho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.28, suplemento, p. 84-89, 2008.

MORENO M.V.G., BARROSO C.G. Comparison of the evolution of low molecular weight phenolic compounds in typical sherry wines: Fino, Amontillado, and Oloroso. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 50, n. 26, p. 7556–7563, 2002.

MOURE, A. et al. Natural antioxidants from residual sources. **Food Chemistry,** v. 72, n. 2, p. 145-171, 2001.

PEREIRA, N. E.; CARDOSO, M. G.; AZEVEDO, S. M.; MORAIS, A. R.; FERNANDES, W.; AGUIAR, P. M. Compostos secundários em cachaças produzidas no Estado de Minas Gerais. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 27, n 5, p. 1068-75, 2003.

PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. Effect of solvent and certain food constituents on different antioxidant capacity assays. **Food Research International**, Essex, v. 39, n. 7, p. 791-800, 2006.

PIGGOTT, J. R.; CONNER, J. M. Whiskies. In: LEA, A. G. H.; PIGGOTT, J. R. (Ed.). **Fermented beverage production.** 2 ed. New York: Klumer Academic/Plenum Publishers, 2003. cap.11, p. 239-262.

OLIVEIRA, P. H. V.; CARDOSO, M. G.; SANTIAGO, W. D.; MACHADO, A. M. R.; FERNANDES, A. I.; TEIXEIRA, M. L. Cachaças armazenadas em amburana: Análise e avaliação quantitativa dos congêneres por um período de 180 dias. **Research, Society and development**, v. 13, n. 9, 2024.

OU, B.; HAMPSCH-WOODILL, M.; PRIOR, R. Development and validation of an improved oxygen radical absorbance capacity assay using fluorescein as the fluorescent probe. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 49, n. 10, p. 4619-4626, 2001.

TÉO, D.; DUARTE, R. M.; MUTTON, M. A.; MUTTON, M. J. R. Características físico-químicas de aguardentes envelhecidas em barris confeccionados com diferentes madeiras. **Científica**, Jaboticabal, v. 33, n. 2, p. 152-159, 2005.

SANTIAGO, W. D.; CARDOSO, M. G.; SANTIAGO, J. A.; RODRIGUES, L. M. A.; SILVA, B. L.; CARDOSO, A. R. S. Comparação do perfil físico-químico de cachaças envelhecidas em tonéis de Carvalho (Quercus sp) e Amburana (Amburana Cearensis). **E-xacta**, v. 7, n. 2, p. 17-29, 2014.

SAS. Statistical Analysis System Institute. **SAS/QC**: software usage and reference. Cary, USA: SAS Inst., 1993.

SOUZA, L. M.; FERREIRA, K. S.; PASSONI, L. C.; BEVITORI, A. B.; MELO, K. V.; VIANA, A. R. Teores de compostos orgânicos em cachaças produzidas na região norte fluminense, Rio de Janeiro. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 9, p. 2304-2309, 2009.

STATISTICA for Windows. Release 5.0 A. Tulsa: StatSoft Inc., U.S.A.,1995.

YILMAZ, Y.; TOLEDO, R. T. Oxygen radical absorbance capacities of grape/wine industry byproducts and effect of solvent type on extraction of grape seed polyphenols. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 19, n. 1, p. 41-48, 2006.