

COMPARAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E COMPOSIÇÃO FENÓLICA DE CACHAÇAS ENVELHECIDAS EM BARRIS DE CARVALHO E AMARELO DO PARÁ

WILDER DOUGLAS SANTIAGO¹; MARIA DAS GRAÇAS CARDOSO²; LIDIANY MENDONÇA ZACARONI³; ANA MARIA DE RESENDE MACHADO⁴; JOÃO GUILHERME P. MENDONÇA⁵

RESUMO

A cachaça, tradicional e popular bebida brasileira, é o destilado mais consumido em nosso país. Estima-se uma produção anual de 1,6 bilhão de litros da bebida sendo que destes, 90% são provenientes da produção industrial e 10% da artesanal. O hábito de envelhecimento está se tornando uma prática comum entre os produtores, que buscam agregar valores ao seu produto. Vários tipos de madeiras nativas vêm sendo usadas para o envelhecimento, substituindo a tradicional madeira de carvalho. Uma bebida de qualidade deve atender aos Padrões de Identidade e Qualidade (PIQs) exigida pela legislação brasileira (MAPA), bem como aos requisitos sensoriais que envolvem cor, sabor e aroma. Diante do exposto, objetivou-se com este trabalho comparar a qualidade físico-química e quantificar compostos fenólicos em cachaças envelhecidas em barris de carvalho e amarelo do Pará.

Palavras-chaves: Cachaça, compostos fenólicos, envelhecimento, análises físico-química.

INTRODUÇÃO

A cachaça é uma bebida fermento-destilada cuja origem vem desde o tempo da escravidão. Por ser produzida em todas as regiões do país, a cachaça se torna diferenciada pelos métodos de produção, pelas características culturais e históricas que caracterizam cada região. Por ser uma bebida genuinamente brasileira, é a bebida destilada mais consumida em nosso país. Estima-se uma produção anual de 1,6 bilhão de litros da bebida sendo que destes, 90% são provenientes da produção industrial e 10% da artesanal (Lima et al., 2006; Miranda et al., 2007). Apesar da tradição e importância econômica desta bebida, a cadeia produtiva da aguardente no país não é homogênea, havendo uma busca no desenvolvimento de tecnologias para aperfeiçoar e controlar a qualidade e a padronização da bebida nos aspectos físico-químicos e sensoriais. A produção de aguardente de cana com qualidade requer conhecimentos científicos e tecnológicos apurados, competência, sensibilidade e dedicação (Cardoso, 2006). De acordo com a Instrução Normativa nº 13 de 30 de junho de 2005, aguardente de cana é a bebida com graduação alcoólica de 38 a 54% v/v à 20 °C, obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar ou pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, podendo ser adicionada de açúcares até 6 g L⁻¹, expressas em sacarose, e a cachaça, é definida como sendo toda aguardente de cana que apresenta graduação alcoólica entre 38 e 48% em volume (Brasil, 2005a). Devido à grande competitividade da bebida no mercado, o envelhecimento dessa em toneis de madeira, tem se tornado uma prática comum entre os produtores, agregando assim, maior valor ao produto. A incorporação dos compostos durante o envelhecimento da bebida não depende exclusivamente da espécie de madeira utilizada para armazenar a cachaça, mas do tempo de permanência desta no interior dos tonéis. Neste processo de envelhecimento, ocorrem diversas reações

¹ Mestrando em Agroquímica, DQI/ UFLA, wildaoquimica@msn.com

² Profa. Dra., DQI/UFLA, mcardoso@ufla.br

³ Doutoranda em Agroquímica, DQI/UFLA, zlidiany@yahoo.com.br

⁴ Professora CEFET-BH, ana.machada@terra.com.br

⁵ Graduando em Química, DQI/UFLA, joaoguuiii@bol.com.br

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 (Aquino *et al.*, 2006). Tais reações são responsáveis por mudanças químicas, físicas e sensoriais no produto, como por exemplo, cor, aroma e sabor. Uma bebida de qualidade deve atender aos Padrões de Identidade e Qualidade (PIQs) exigida pela legislação brasileira (MAPA), bem como aos requisitos sensoriais que envolvem cor, sabor e aroma.

MATERIAL E MÉTODOS

Obtenção das amostras

Foram coletadas duas amostras de cachaça envelhecidas de um produtor no município de Itajubá na região Sul do Estado de Minas Gerais. As madeiras utilizadas para o envelhecimento das bebidas, com seus respectivos tempos de envelhecimento foram carvalho (96 meses) e a amarelo do Pará (60 meses).

Análises físico-químicas

Todas as análises físico-químicas foram realizadas em triplicata no Laboratório de Análises Físico-químicas de Aguardentes do Departamento de Química/UFLA de acordo com a metodologia recomendada pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) (Brasil, 2005b).

Análises cromatográficas

A determinação dos compostos fenólicos foi realizada utilizando-se a técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). O equipamento utilizado foi um HPLC Shimadzu, equipado com duas bombas de alta pressão modelo SPD-M20A, degaseificador modelo DGU-20A3, interface modelo CBM-20A e injetor automático modelo SIL-10AF. A coluna cromatográfica empregada na análise foi uma coluna Agilent - Zorbax Eclipse XDB-C18 (4,6 x 250 mm, 5µm) conectada a uma pré-coluna Agilent - Zorbax Eclipse XDB-C18 4-Pack (4,6 x 12,5 mm, 5µm). A metodologia utilizada para a análise foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Anjos (2010).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das avaliações físico-químicas das cachaças envelhecidas estão apresentados na Tabela 1.

De acordo com os dados obtidos nas avaliações físico-químicas das cachaças, pode-se constatar que a amostra envelhecida em carvalho não atende os parâmetros exigidos pelo MAPA, devido a sua graduação alcoólica (Brasil, 2005a). Segundo alguns autores, durante o envelhecimento da bebida podem ocorrer uma redução na graduação alcoólica devido a reações de esterificação e oxidação durante o processo, contribuindo para a melhoria da qualidade sensorial do produto (Cardello & Faria, 1998). De acordo com Miranda (2006) a redução da graduação alcoólica quanto ao tempo de envelhecimento, pode ser explicada pela perda de álcool pelos poros da madeira do tonel, que pode ser influenciada pela temperatura e umidade do ar.

Alguns dos compostos analisados podem ser formados durante o período de envelhecimento. Um exemplo são os ésteres que são formados por meio da reação entre os álcoois e os ácidos presentes na bebida. Tais compostos juntamente com os álcoois superiores, aldeídos e ácidos, são responsáveis pela formação do sabor e aroma da mesma, compondo assim, o chamado *flavour* ou *buquê* da cachaça (Pereira *et al.*, 2003). Analisando as concentrações destes compostos, pode-se notar que a cachaça envelhecida em tonel de Amarelo do Pará apresentou maior agregação destes. Parte destes compostos pode ser proveniente da madeira utilizada no envelhecimento da bebida e pelas reações de oxidação ocorridas nas mesmas. (Mori *et al.*, 2003; Anjos 2010).

XIX CONGRESSO DE PÓS-GRADUAÇÃO DA UFLA
27 de setembro a 01 de outubro de 2010

TABELA 1 - Avaliação físico-química das cachaças envelhecidas. *

	Carvalho	Amarelo do Pará	Limites permitidos***
Grau alcoólico ¹	36,11 ± 0,07	42,44 ± 0,06	38,0-48,0
Acidez volátil ²	63,54 ± 0,12	58,88 ± 0,215	150,0
Ésteres ²	26,24 ± 1,38	32,80 ± 1,210	200,0
Aldeídos ²	10,18 ± 0,35	18,12 ± 0,127	30,0
Álcoois superiores ²	162,23 ± 14,24	187,77 ± 6,733	360,0
Furfural ²	2,47 ± 0,01	0,79 ± 0,097	5,0
Metanol ²	7,56 ± 0,66	ND	20,0
Cobre ³	0,39 ± 0,03	1,46 ± 0,08	5,0

*Média ± desvio padrão (1 %v/v; 2 mg/100 mL de álcool anidro; 3 mg L⁻¹), ND = Não detectado,***(Brasil 2005a).

As concentrações de furfural nas duas amostras apresentaram-se abaixo do limite estabelecido pela legislação. O metanol apresentou concentração abaixo do limite permitido para a amostra envelhecida em carvalho e não detectada em amarelo do Pará, mostrando que durante a produção destas bebidas houve uma possível preocupação quanto à presença de bagacilho no processo fermentativo levando a não contaminação por este composto no produto final (Cardoso 2006).

Um problema comum que preocupa os produtores de aguardente de cana do Estado de Minas Gerais é o excesso de cobre nas bebidas. Apesar dessa preocupação, as amostras analisadas apresentaram valores abaixo do limite estabelecido pela legislação.

Os resultados médios obtidos para a quantificação dos compostos fenólicos em cachaças envelhecidas nas diferentes madeiras estão apresentados na Tabela 2. Estatisticamente valores significativos podem ser observados para os compostos analisados quando comparados nas diferentes madeiras do envelhecimento.

De acordo com Miranda (2006) no envelhecimento de cachaça, alguns fatores podem influenciar na qualidade da bebida, como espécie da madeira, tamanho e pré-tratamento do barril, condições ambientais, tempo de envelhecimento e teor de álcool da bebida.

A predominância de diferentes compostos fenólicos pode ser observada quanto às espécies de madeiras analisadas. Na cachaça envelhecida em tonel de carvalho, obteve-se a predominância de ácido gálico (1,42 mg L⁻¹) e na cachaça envelhecida no tonel de amarelo do Pará, obteve o siringaldeído (6,58 mg L⁻¹) como composto majoritário. Em relação à totalidade de compostos fenólicos analisados, pode-se inferir que a cachaça envelhecida no tonel de amarelo do Pará apresentou uma maior composição fenólica.

Essas diferenças observadas na composição fenólica da bebida em relação às diferentes madeiras podem ser explicadas pela morfologia da célula, cujas características variam de espécie para espécie. Essa morfologia engloba tamanho de fibra, distribuição de vasos e espessura de parede celular. Dependendo da espécie esses vasos podem estar obstruídos impedindo a penetração da bebida e conseqüentemente o contato dessa com os extrativos e com as substâncias da parede celular, diminuindo a incorporação dos compostos à bebida (Zacaroni, 2009).

XIX CONGRESSO DE PÓS-GRADUAÇÃO DA UFLA
27 de setembro a 01 de outubro de 2010

TABELA 2 - Valores médios da concentração (mg L⁻¹) de compostos fenólicos nas amostras de cachaças analisadas.

Compostos	Carvalho	Amarelo do Pará
Ácido gálico	1,42 ± 0,045 ^(a)	2,40 ± 0,04 ^(b)
Catequina	<LQ	<LQ
Ácido vanílico	0,47 ± 0,014 ^(a)	0,22 ± 0,014 ^(a)
Fenol	0,56 ± 0,022 ^(a)	2,32 ± 0,006 ^(b)
Ácido siríntrico	0,93 ± 0,108 ^(a)	0,94 ± 0,023 ^(a)
Vanilina	0,48 ± 0,007 ^(a)	1,11 ± 0,007 ^(b)
Siringaldeído	1,16 ± 0,008 ^(a)	6,58 ± 0,041 ^(b)
Ácido p-cumárico	0,16 ± 0,004 ^(a)	0,29 ± 0,001 ^(a)
Ácido sinápico	ND	<LQ
Cumarina	ND	0,65 ± 0,004 ^(a)
4-metilumbeliferona	ND	ND
Ácido o-cumárico	ND	<LD

ND = Não detectado, LD = limite detecção, LQ = limite quantificação. Medias com letras diferentes na mesma linha se diferem significativamente à 5% pelo teste Tukey.

CONCLUSÃO

A amostra envelhecida em amarelo do Pará atende melhor as especificações de um bom produto pela legislação, pois todas as análises físico-químicas estão dentro do PQIs exigidos pela mesma. Esta bebida apresentou uma maior concentração dos compostos analisados.

REFERÊNCIAL BIBLIOGRÁFICO

ANJOS, J.P. **Compostos fenólicos e carbamato de etila: caracterização e quantificação em diferentes períodos do envelhecimento da cachaça em tonel de carvalho (*Quercus sp.*)**. 2010. 153p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

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.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Instrução normativa n.13, de 29 de junho de 2005a**.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Instrução normativa n.24, de 08 de setembro de 2005b**.

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

XIX CONGRESSO DE PÓS-GRADUAÇÃO DA UFPA
27 de setembro a 01 de outubro de 2010

CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B. Análise descritiva quantitativa da aguardente de cana durante o envelhecimento em tonel de carvalho (*Quercus alba* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, n. 2, 1998.

LIMA, A. J. B.; CARDOSO, M. G.; GUERREIRO, M. C.; PIMENTEL, F. A. Emprego do carvão ativado para remoção de cobre em cachaça. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 247-250, 2006.

MIRANDA, M. B.; HORII, J.; ALCARDE, A. R. Estudo do efeito da irradiação gamma (^{60}Co) na qualidade da cachaça e no tonel de envelhecimento. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 4, 2006.

MIRANDA, M. B. de; MARTINS, N. G. S.; BELLUCO, A. E. S.; HORII, J.; ALCARDE, A. R. Qualidade química de cachaças e de aguardentes brasileiras. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 4, p. 897-901, out./dez. 2007.

MORI, F. A.; MENDES, L. M.; TRUGILHO, P. F.; CARDOSO, M. G. Utilização de eucaliptos e de madeiras nativas no armazenamento da aguardente de cana-de-açúcar. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 3, p.396-400, 2003.

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 Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 5, p. 1068-1075, 2003.

ZACARONI, L. M. **Compostos fenólicos e cumarinas: certificação de um método analítico para caracterização e quantificação em aguardentes de cana envelhecidas em barris de diferentes espécies de madeira**. 2009. 138 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.