

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE AGRONOMIA

KARLA CRISTINA RODRIGUES CARDOSO

**ENVELHECIMENTO DE CACHAÇA ORGÂNICA
EM BARRIS DE DIFERENTES MADEIRAS**

Goiânia
2014

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **Dissertação** **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Nome completo do autor: Karla Cristina Rodrigues Cardoso

Título do trabalho: Envelhecimento de cachaça orgânica em barris de diferentes madeiras

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

Karla Cristina R. Cardoso
Assinatura do (a) autor (a) ²

Data: 08 / 03 / 2017

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

²A assinatura deve ser escaneada.

KARLA CRISTINA RODRIGUES CARDOSO

**ENVELHECIMENTO DE CACHAÇA ORGÂNICA
EM BARRIS DE DIFERENTES MADEIRAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Escola de Agronomia da Universidade Federal de Goiás, como exigência para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Flávio Alves da Silva.

Co-orientadores: Prof. Dr. Márcio Caliari e Dr^a. Keyla Oliveira Ribeiro.

Goiânia

2014

Ficha catalográfica elaborada automaticamente
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

Cardoso, Karla Cristina Rodrigues
Envelhecimento de Cachaça Orgânica em Diferentes Madeiras
[manuscrito] / Karla Cristina Rodrigues Cardoso. - 2014.
LXXXV, 85 f.

Orientador: Prof. Dr. Flávio Alves da Silva; co-orientador Dr.
Márcio Caliari; co-orientador Dr. Keyla Oliveira Ribeiro.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Escola de
Agronomia (EA), Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Alimentos, Goiânia, 2014.

Bibliografia. Anexos. Apêndice.


Inclui gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

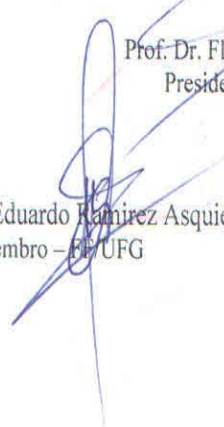
1. Composição. 2. Cachaça Orgânica. 3. Envelhecimento. 4. Madeira. I.
Silva, Flávio Alves da, orient. II. Caliari, Márcio, co-orient. III. Título.




UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE AGRONOMIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
Rod. Goiânia/Nova Veneza, km Zero – Caixa Postal 131 – CEP: 74.001-970 – Goiânia/GO.
Fone: (62) 3521-1541 www.ppgcta.ufg@gmail.com

ATA DA REUNIÃO DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE **KARLA CRISTINA RODRIGUES CARDOSO** – Aos quinze dias do mês de agosto do ano de dois mil e quatorze (15/08/2014), às 8h 30, reuniram-se os componentes da Banca Examinadora: Prof. Dr. Flávio Alves da Silva, Prof. Dr. Armando Garcia Rodriguez e o Prof. Dr. Eduardo Ramirez Asquieri para, sob a presidência do primeiro, e em sessão pública realizada na sala de aula 203 da Escola de Agronomia, no Campus Samambaia (Campus II), procederem à avaliação da defesa de dissertação intitulada: **ENVELHECIMENTO DE CACHAÇA ORGÂNICA EM BARRIS DE DIFERENTES MADEIRAS**, em nível de Mestrado, área de concentração em CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, de autoria de **KARLA CRISTINA RODRIGUES CARDOSO**, discente do Programa de PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal de Goiás. A sessão foi aberta pelo presidente da Banca Examinadora, Prof. Dr. Flávio Alves da Silva, que fez a apresentação formal dos membros da Banca. A palavra, a seguir, foi concedida ao autor da dissertação, que, em 30 minutos, procedeu à apresentação de seu trabalho. Terminada a apresentação, cada membro da Banca arguiu o examinando, tendo-se adotado o sistema de diálogo sequencial. Terminada a fase de arguição, procedeu-se à avaliação da defesa. Tendo-se em vista o que consta na Resolução nº. 1010/2011 do Conselho de Ensino, Pesquisa, Extensão e Cultura (CEPEC), que regulamenta o Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, e procedidas às correções recomendadas, a dissertação foi APROVADA e, para fins de expedição do diploma de MESTRE EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, na área de concentração em CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS pela Universidade Federal de Goiás deverá proceder à entrega da versão final corrigida e aprovada, nos termos do artigo 68 da resolução do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. A conclusão do curso dar-se-á quando da entrega, na secretaria do Programa, da versão definitiva da dissertação, com as devidas correções. A Banca Examinadora recomenda a publicação de artigo científico, oriundo dessa dissertação, em periódicos de circulação nacional e, ou, internacional, depois de procedidas às modificações sugeridas. Cumpridas as formalidades de pauta, às 13 horas 15, a presidência da mesa encerrou esta sessão de defesa de dissertação, e para constar, lavrou-se a presente Ata, que, depois de lida e aprovada, será assinada pelos membros da Banca Examinadora em quatro vias de igual teor.


Prof. Dr. Flávio Alves da Silva
Presidente – EA/UFG


Prof. Dr. Eduardo Ramirez Asquieri
Membro – EA/UFG


Prof. Dr. Armando Garcia Rodriguez
Membro- ICB/UFG

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho as pessoas mais importantes da minha vida, minha mãe Nataly, meu pai Gomes, meu irmão Geraldo, ao meu marido Carlos Augusto e a todos meus familiares... tios, tias, primos e primas, pois nada disso seria possível sem o apoio e incentivo deles nessa trajetória.

AGRADECIMENTOS

No decorrer desta caminhada, contei com a ajuda de várias pessoas, que de uma forma ou de outra buscaram sempre ajudar, às vezes não tão presentes, mas que de sua maneira, deram-me sempre o apoio necessário para vencer. Assim, muito tenho a agradecer e o faço de modo muito especial:

Primeiramente a Deus, que sempre iluminou o meu caminho, meu deu força nas horas em que mais precisava e abriu portas onde nem imaginava que houvesse possibilidades.

A minha mãe, Nataly, que sempre me ajudou em tudo que eu precisava, me motivando e nunca permitiu que eu desistisse dos meus sonhos. Sei que o amor dela por mim é infinito e a recíproca é verdadeira.

Ao meu pai, Gomes, que eu amo muito e que sempre esteve presente em todos os momentos da minha vida, me cercando de bons exemplos. Agradeço, por me ensinar que o maior bem que se transmite a um filho é a educação, e por sempre me apoiar em todos os caminhos que eu escolhi.

Ao meu Marido, Carlos Augusto, pelo companheirismo, confiança, paciência e por sempre estar ao meu lado me ajudando nos momentos difíceis da minha vida, essa árdua experiência só fez fortalecer o amor e admiração que sinto por ele.

Aos meus familiares em especial aos tios Sidney, Marcos Paulo, Edson, as tias Bela, Neide, Leila, Sirlei e Shirley, aos primos Júnior e Carlos Filho e as primas Jeniffer, Leilane e Valéria, cada um com sua peculiaridade, mais todos foram de extrema importância para concretização desse trabalho.

Ao professor Flávio Alves da Silva, meu orientador por ter me estendido à mão e me ajudado nesses meus primeiros passos na minha carreira profissional, sempre acreditando no meu potencial. Espero um dia poder retribuir essa dedicação.

Aos professores Márcio Caliari e Keyla Ribeiro meus co-orientadores pelas valiosas orientações e oportunidade de ter convivido com profissionais exemplares, nos quais eu me inspiro.

Ao Alambique Cambéba sediada na cidade de Alexânia-GO, pela doação da cachaça, em nome do senhor Galeno.

Em especial as alunas pesquisadoras Joelma Avemir Damacena, Patrícia de Araújo Moreira e Natália Nóbrega Ferreira, que me ajudaram de forma incondicional e reconheço que sem elas essa caminhada seria muito mais difícil.

Aos amigos Tânia Ribeiro, Vandressa França de Carvalho, Divino Ribeiro Machado Junior, Taís Capra e Henricson Custódio são amigos que levarei comigo para sempre.

A equipe do laboratório de bebidas e vinagre do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – LANAGRO/GO, pela ajuda na realização das análises físico-químicas, em nome de Zelita de Oliveira Lopes Brasil.

De modo muito especial agradeço a Aline Luiz de Mendonça e a toda equipe da área de alimentos da Escola SENAI Vila Canaã (Vandressa França, Frederico Tonhá, Célia Caroline, Flávia Araújo, Glalber Luiz, Rosa Maria, Maria Cristina, Gabriela Gonçalves, Larissa Silva e Elaine Carvalho) que neste momento da minha carreira profissional sempre estavam dispostos a me ajudar, sinto-me privilegiada em fazer parte dessa equipe maravilhosa.

Agradeço a Capes – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa de estudo concedida durante o mestrado.

A todos que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

Recebam os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar o processo de envelhecimento de cachaça orgânica em diferentes madeiras e caracterizar a evolução desse processo. A cachaça orgânica foi armazenada durante doze meses em barris de madeira (Ipê, Jatobá e Sassafrás) totalizando três tratamentos, cada tratamento foi composto por quatro repetições. Mensalmente foram coletados amostras para a realização de análises físico-químicas: acidez volátil, atividade antioxidante, compostos fenólicos, cor, densidade, extrato seco, grau alcoólico e pH. Nos meses seis e doze foram analisados os teores de componentes voláteis como: acetaldeído, ésteres, metanol, alcoóis superiores, furfural e carbamato de etila. Após os doze meses de envelhecimento realizou-se análise sensorial por meio de testes de aceitação a fim de avaliar a bebida em relação à cor, ao aroma, ao sabor e à impressão global. Independentemente da madeira com que o barril foi construído, a cachaça orgânica envelhecida apresentou coloração mais escura e aumento nas concentrações de acidez volátil, pH, densidade, extrato seco, compostos fenólicos e atividade antioxidante. Por outro lado, todos os barris das diferentes madeiras apresentaram uma redução no teor alcoólico durante o período de envelhecimento, sendo que os barris de jatobá e sassafrás apresentaram valores inferiores ao estabelecido pela legislação brasileira. Os componentes voláteis das cachaças envelhecidas seguem os padrões de qualidade estabelecidos pela legislação nacional, exceto para o teor de alcoóis superiores e carbamato de etila que apresentaram valores superiores ao estabelecido. Os resultados da análise sensorial apresentaram diferenças significativas apenas para o atributo “sabor”, na cachaça orgânica armazenada em barris de ipê. As demais madeiras (jatobá e sassafrás) não apresentaram diferenças significativas em relação aos atributos: cor, sabor, odor e impressão global durante o período de envelhecimento avaliado.

Palavras-chave: Composição, Cachaça orgânica, envelhecimento, madeiras.

ABSTRACT

The aim of this work was to study the aging process of organic sugarcane spirit in different woods and characterize the evolution of this process. The organic sugarcane spirit was stored for twelve months in wooden barrels (ipê, jatobá and sassafrás) with three treatments, each treatment consisted of four replications. Monthly samples to perform physical and chemical analyzes were collected: Volatile acidity, antioxidant activity, phenolic compounds, color, density, dry extract, alcohol content and pH. In six twelve months the content of volatile components as aldehydes, esters, methanol, higher alcohols, furfural and ethyl carbamate were analyzed. After twelve months of aging sensory analysis was carried out by means of acceptance tests in order to evaluate the beverage in relation to the color, aroma, the taste and overall impression. Regardless of the wood that the barrel was built, the aged organic sugarcane spirit showed darker and higher concentration of volatile acidity, pH, density, dry extract, phenolic compounds and antioxidant activity. Moreover, all the barrels of different woods showed a reduction in alcohol content during aging, and the barrels of jatobá and sassafrás showed lower values established by the Brazilian legislation. The volatile components of aged organic sugarcane spirit follow the quality standards established by national law, except for the content of higher alcohols and ethyl carbamate that were above the established values. The results of sensory analysis showed significant differences only for the "flavor" attribute, the organic sugarcane spirit barrels stored in ipê. Other woods (jatobá and sassafrás) showed no significant differences in the attributes color, flavor, odor and overall impression during the reported aging.

Keywords: Composition, organic sugarcane spirit, aging and wood maturation.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO GERAL | 14 |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA | 16 |
| 2.1 CACHAÇA..... | 16 |
| 2.1.1 Cachaça orgânica..... | 19 |
| 2.2 CONGÊNERES E SUA RELAÇÃO COM O ENVELHECIMENTO DAS BEBIDAS..... | 20 |
| 2.3 PROCESSO DE ENVELHECIMENTO..... | 22 |
| 2.4 ASPECTOS SENSORIAIS DA CACHAÇA ENVELHECIDA..... | 25 |
| REFERÊNCIAS | 28 |

CAPÍTULO 2

| | |
|--|----|
| ARTIGO 1 – PERFIL FÍSICO-QUÍMICO DE CACHAÇA ORGÂNICA ENVELHECIDA EM BARRIS DE DIFERENTES MADEIRAS | 34 |
| 1. INTRODUÇÃO | 36 |
| 2. MATERIAL E MÉTODOS | 38 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 40 |
| 3.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS..... | 40 |
| 3.1.1 Acidez Volátil..... | 41 |
| 3.1.2 Grau alcoólico..... | 44 |
| 3.1.3 Densidade..... | 45 |
| 3.1.4 Extrato seco..... | 46 |
| 3.2 ANÁLISE COMPONENTES VOLÁTEIS..... | 47 |
| 3.2.1 Acetaldeído..... | 47 |
| 3.2.2 Ésteres..... | 48 |
| 3.2.3 Metanol..... | 51 |
| 3.2.4 Alcoóis superiores (N-propanol, isobutílico, isoamílico)..... | 51 |
| 3.2.5 Furfural..... | 52 |
| 3.2.6 Carbamato de Etila..... | 53 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3 ANÁLISE SENSORIAL..... | 54 |
| 4. CONCLUSÃO..... | 57 |
| REFERÊNCIAS..... | 58 |
| CAPÍTULO 3 | |
| ARTIGO 2 – EVOLUÇÃO DO TEOR DE COMPOSTOS FENÓLICOS, ATIVIDADE ANTIOXIDANTE E COR EM CACHAÇA ORGÂNICA ENVELHECIDA EM BARRIS DE DIFERENTES MADEIRAS..... | |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 62 |
| 2. MATERIAL E METODOS..... | 64 |
| 2.1 COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS..... | 66 |
| 2.2 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE..... | 67 |
| 2.3 COR..... | 68 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 69 |
| 3.1 COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS..... | 69 |
| 3.2 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE..... | 71 |
| 3.3 COR..... | 74 |
| 4. CONCLUSÃO..... | 78 |
| CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 79 |
| REFERÊNCIAS..... | 80 |
| ANEXO A..... | 83 |
| APÊNDICE A..... | 84 |
| APÊNDICE B..... | 85 |

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 3

- Figura 1.** Evolução do teor de compostos fenólicos totais médios entre barris da cachaça orgânica branca (vermelho) e após o envelhecimento (azul) em barris de ipê, jatobá e sassafrás ao longo de 12 meses de envelhecimento, com respectivas diferenças pelo teste de Scott-Knott ($p < 0,05$)..... 70

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

| | | |
|------------------|---|----|
| Tabela 1. | Padrões de identidade e qualidade de destilado alcoólico simples de cana de açúcar, aguardente de cana e cachaça regulamentados na legislação brasileira..... | 18 |
| Tabela 2. | Principais congêneres encontrados na cachaça envelhecida..... | 21 |
| Tabela 3. | Principais contaminantes encontrados na cachaça envelhecida..... | 22 |

CAPÍTULO 2

| | | |
|------------------|--|----|
| Tabela 1. | Resultados das análises de variância referente à densidade, pH, extrato seco, grau alcoólico e acidez volátil da cachaça orgânica envelhecida em barris de três diferentes madeiras, Ipê, jatobá e sassafrás por 12 meses..... | 40 |
| Tabela 2. | Resultados das análises correlação referente à densidade, pH, extrato seco, grau alcoólico e acidez volátil da cachaça orgânica envelhecida em barris de três diferentes madeiras, Ipê, jatobá e sassafrás por 12 meses..... | 41 |
| Tabela 3. | Médias dos teores de acidez volátil, densidade, grau alcoólico e extrato seco das cachaças orgânicas envelhecidas em barris de ipê, jatobá e sassafrás ao longo de 12 meses, com respectivas diferenças pelo teste de Scott-Knott ($p < 0,05$)..... | 43 |
| Tabela 4. | Resultados das análises de variância referente ao acetaldeído, ésteres, metanol, N-propanol (alcoóis superiores), isobutílico (alcoóis superiores), isoamilíco (alcoóis superiores), furfural e carbamato de etila da cachaça orgânica envelhecida em barris de três diferentes madeiras, Ipê, jatobá e sassafrás por 12 meses..... | 49 |
| Tabela 5. | Evolução do acetaldeído, ésteres, metanol, N-propanol (alcoóis superiores), isobutílico (alcoóis superiores), isoamilíco (alcoóis superiores), furfural e carbamato de etila médio entre barris da cachaça orgânica branca e após o envelhecimento em barris de ipê, jatobá e sassafrás nos períodos de 6 e 12 meses de envelhecimento, com respectivas diferenças pelo teste de Scott-Knott ($p < 0,05$)..... | 50 |
| Tabela 6. | Comparação por Scott-Knott entre as cachaças envelhecidas em seis e doze meses para cada madeira, Ipê, Sassafrás e Jatobá, separadamente..... | 55 |

CAPÍTULO 3

| | | |
|------------------|---|----|
| Tabela 1. | Resultados das análises de variância referente aos compostos fenólicos totais da cachaça orgânica envelhecida em barris de três diferentes madeiras, Ipê, jatobá e sassafrás por 12 meses..... | 69 |
| Tabela 2. | Resultados das análises de variância referente a capacidade antioxidante IC_{50} da cachaça orgânica envelhecida em barris de três diferentes madeiras, Ipê, jatobá e sassafrás por 12 meses..... | 72 |
| Tabela 3. | Equações usadas para calcular IC_{50} da atividade antioxidante e resultados médios da capacidade antioxidante IC_{50} da cachaça orgânica envelhecida em barris de três diferentes madeiras, Ipê, jatobá e sassafrás por 12 meses..... | 73 |
| Tabela 4. | Resultados das análises de variância univariadas para as variáveis colorimétricas luminosidade (L), croma métrica (c), ângulo de tonalidade (h) e ΔE da cachaça orgânica envelhecida em barris de três diferentes madeiras, Ipê, Jatobá e Sassafrás por 12 meses..... | 75 |
| Tabela 5. | Médias das variáveis colorimétricas envelhecidas em barris de ipê, jatobá e sassafrás ao longo de 12 meses, com respectivas diferenças pelo teste de Scott-Knott ($p < 0,05$)... | 76 |

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

O envelhecimento de bebidas em tonéis de madeira é largamente empregado pela indústria em razão das conhecidas melhorias sensoriais conferidas às bebidas submetidas a este processo. Essa é a razão pela qual o uísque, o rum, o conhaque e a grappa, por exemplo, inclui em seu processo de produção a etapa de armazenagem em tonéis de madeira (SILVA et al., 2012).

O envelhecimento em barris de madeira influi acentuadamente na composição química, no aroma, sabor e na cor da bebida. Por melhor que tenha sido a fermentação e mais rigoroso o processo de destilação, o produto final tem sempre sabor ardente e seco, nunca é suave e agradável. Existem diferenças significativas, a nível sensorial, entre bebidas envelhecidas e não envelhecidas (NOVAES et al., 1974; AQUARONE et al., 2001).

Durante a maturação de bebidas destiladas, normalmente ocorre uma redução do pH e das concentrações de cobre, de álcool metílico e de álcool etílico, enquanto se observam aumentos da acidez, da cor e das concentrações de ésteres, aldeídos, furfural, alcoóis superiores, coeficiente de congêneres e compostos fenólicos de baixo peso molecular, que são extraídos da madeira por vários mecanismos de degradação da celulose, hemicelulose e da lignina, (MIRANDA et al., 2008; PARAZZI et al., 2008). Pode-se ainda corrigir eventuais defeitos da fermentação e da destilação por meio do envelhecimento em barris de madeira, melhorando assim o paladar das bebidas destiladas (DIAS; MAIA; NELSON, 1998; MORI et al., 2006).

O mercado de destilados no Brasil segundo o SEBRAE (2008), a cachaça deteve em 2008 uma fatia mercadológica de 87% dos destilados comercializados, divididos em 70% para cachaça industrial e 30% para cachaça artesanal. Desde então o faturamento do setor vem aumentando e em 2013 alcançou R\$5,95 bilhões, quando foram produzidos 511,54 milhões de litros da bebida (ABRABE, 2014).

No entanto várias empresas produtoras de cachaças incluíram o processo de envelhecimento em barris de madeira como etapa indispensável nos seus processos produtivos, pois essa etapa tornou-se necessária para a obtenção de um produto de melhor qualidade e conseqüentemente, mais competitivo, pois promove diminuição significativa do sabor alcoólico e da agressividade da bebida, com simultâneo aumento da doçura e do sabor de madeira, proporcionando efetiva melhora das características sensoriais do produto (CARDELLO; FARIA, 1999).

A madeira mundialmente utilizada para a confecção de barris para o envelhecimento de bebidas destiladas é o carvalho. No entanto, essa madeira deve ser importada elevando os custos e sendo, na maioria das vezes, reutilizada de processos de envelhecimento de vinhos e uísques. Observa-se nos últimos anos uma crescente busca por madeiras nacionais que promovam à bebida características sensoriais similares ao carvalho. Diversos trabalhos atestam e caracterizam cachaças envelhecidas em madeiras como amendoim, pereiro, jatobá, bálsamo, pau-d'arco, jequitibá, louro-canela e amburana (DIAS; MAIA; NELSON, 2002; FARIA et al., 2003; AQUINO et al., 2006; CATÃO et al., 2011; ZACARONI et al., 2011).

Motivados pelo alto custo do carvalho na produção de barris, surgiram-se no Brasil buscas por outras madeiras, neste contexto algumas espécies do cerrado brasileiro apresentaram boas características para a tanoaria como as espécies botânicas Ipê amarelo (*Tabebuia* sp.), Jabotá (*Hymenaea* sp.) e Sassafrás (*Ocotea* sp.) (FOWLER, 2011). No entanto ainda existe uma grande carência de informações técnicas acerca das alterações que essas espécies botânicas provocam na bebida durante o envelhecimento. Do mesmo modo no que diz respeito aos desejos dos consumidores e à melhoria do produto, atualmente encontramos um nicho de mercado potencialmente promissor para a cachaça artesanal, o da cachaça artesanal orgânica, cuja matéria-prima, a cana de açúcar, é produzida sem o auxílio de insumos industrializados, em especial os agrotóxicos e fertilizantes químicos (SOUZA, 2012). Assim este trabalho teve como objetivo avaliar as alterações físico-químicas ocorridas durante o período de 12 meses de envelhecimento de cachaça artesanal orgânica, armazenadas em barris de Ipê amarelo (*Tabebuia* sp.), Jabotá (*Hymenaea* sp.) e Sassafrás (*Ocotea* sp.), ao término do envelhecimento foi realizada análise sensorial do produto obtido.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CACHAÇA

Lima (1983) descreve que após o descobrimento do Brasil, Portugal procurou desenvolver a cultura e a industrialização da cana de açúcar na sua nova colônia, trazido pelos donatários e donos de engenhos, visando inicialmente à produção de rapadura. Não há registros exatos sobre qual teria sido o primeiro engenho a produzir aguardente de cana, porém é possível afirmar que a história da cachaça se inicia praticamente no mesmo momento em que se inicia, no Brasil, o processamento da cana de açúcar para a fabricação do açúcar mascavo.

Historiadores afirmam que a aguardente de cana propriamente dita surgiu ao acaso num engenho da Capitania de São Vicente, entre 1523 e 1548, a partir das impurezas retiradas durante o processo de fervura do caldo da cana, no processo da produção de açúcar. A este líquido foi dado o nome de cagaça, muito apreciado pelos escravos. E é esta cagaça que mais tarde, ao ser destilada, dará origem à cachaça ou pinga. No início era apenas um líquido espumoso sem valor comercial e que era utilizado como alimento para os animais, mais logo a cachaça foi ganhando diversas funções, sendo utilizada como mata-bicho, estimulante, remédio ou até como moeda na compra de escravos. Com a chegada da Corte Portuguesa no Brasil, ela ganha o status de bebida dos “brasileiros” (FERRAZ, 2003; SOARES e SOUZA, 2004).

Atualmente o Brasil possui mais de 40 mil produtores (4 mil marcas) de cachaças. O setor é responsável pela geração de mais de 600 mil empregos, diretos e indiretos. Os estados brasileiros que mais se destacam na produção da cachaça são: Minas Gerais, Pernambuco, Ceará e Paraíba (IBRAC, 2013a). A média de crescimento desse mercado vem se mantendo em torno de 10% ao ano, desde a década de 90. Em 1980, o consumo nacional per capita foi da ordem de 4,8 litros; em 1990 subiu para 7,0 litros; em 2000, chegou a 11,0 litros, havendo estimativas de que em 2015 alcance a marca de 15,0 litros anuais por consumidor (CBRC, 2009).

Devido aos patamares alcançados por essa bebida genuinamente brasileira e a sua entrada no mercado internacional, tem-se tornado cada dia mais importante o controle de qualidade do produto e o atendimento as exigências do mercado internacional. Para atender essas demanda o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento sancionou a instrução normativa nº 13, de 29 de junho de 2005 a fim de Fixar a identidade e as características de qualidade a que devem obedecer a Aguardente de Cana e a Cachaça no Brasil.

A partir de então a cachaça é a denominação típica e exclusiva da Aguardente de Cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38% vol (trinta e oito por cento em volume) a 48% vol (quarenta e oito por cento em volume) a 20°C (vinte graus Celsius), obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar com características sensoriais peculiares, podendo ser adicionada de açúcares até 6 g/L (seis gramas por litro), expressos em sacarose (BRASIL, 2005).

Uma cachaça de qualidade deve conter os padrões descritos na Tabela 1 que apresenta os principais parâmetros de identidade e qualidade para destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar, aguardente de cana e cachaça regulamentado na legislação Brasileira (BRASIL, 2005).

Tabela 1. Padrões de identidade e qualidade de destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar, aguardente de cana e cachaça regulamentados na legislação brasileira.

| Componente | Unidade | Limite | |
|--|--------------------------------------|--------|--------|
| | | Mínimo | Máximo |
| Graduação alcoólica | % em volume de álcool etílico a 20°C | 38 | 48 |
| Acidez volátil, em ácido acético | mg/100 mL álcool anidro | -- | 150 |
| Ésteres totais, em acetato de etila | mg/100 mL álcool anidro | -- | 200 |
| Aldeídos, em acetaldeído | mg/100 mL álcool anidro | -- | 30 |
| Furfural | mg/100 mL álcool anidro | -- | 5,0 |
| *Alcoóis superiores | mg/100 mL álcool anidro | -- | 360 |
| **Congêneres | mg/100 mL álcool anidro | 200 | 650 |
| Contaminantes | | | |
| Álcool metílico | mg/100 mL álcool anidro | -- | 20 |
| Carbamato de etila | µg/L | -- | 150 |
| Acroelína (2-propenal) | mg/100 mL álcool anidro | -- | 5,0 |
| Álcool sec-butílico (2-butanol) | mg/100 mL álcool anidro | -- | 10 |
| Álcool n-butílico (1-butanol) | mg/100 mL álcool anidro | -- | 3,0 |
| Cobre | mg/L | -- | 5,0 |
| Chumbo | µg/L | -- | 200 |
| Arsênio | µg/L | -- | 200 |

Alcoóis superiores = (isobutílico + isoamílico + n-propílico), **Congêneres = (Acidez volátil + Ésteres + Aldeídos + Furfural + Alcoóis superiores)

Ainda segundo a legislação brasileira, há três denominações para a bebida, cachaça envelhecida, cachaça premium e extra premium. Todas devem ser envelhecidas em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 L. Para ser denominada envelhecida, deve-se envelhecer no mínimo 50% de cachaça por um período de 1 ano. Para denominá-las de premium ou extra premium, deve-se envelhecer 100% de cachaça por um período não inferior a um e três anos, respectivamente (BRASIL, 2005).

2.1.1 Cachaça orgânica

A agricultura orgânica, também conhecida como biodinâmica, biológica, natural ou agroecológica, pretende alcançar a sustentabilidade econômica e ecológica no encontro com a agricultura tradicional, a maximização dos benefícios sociais e a minimização da dependência de energia não renovável (JAKUBASZKO et al., 2005).

Esse mercado de produtos orgânicos, no caso da cachaça, prioriza principalmente uma escala de produção artesanal, cuja qualidade sensorial do produto obtido dificilmente é conseguida em escala industrial. O aumento da produção de cachaça artesanal orgânica em pequenas propriedades pode ser difundido a médio e curto prazo, visando aproveitar esse mercado. Esse setor vem crescendo a taxas bastante elevadas e englobam tanto aqueles *in natura* como àqueles processados. Neste contexto, a cachaça orgânica pode despontar com destaque na pauta de exportação dos produtos orgânicos (MARGARIDO et al., 2009).

A agricultura orgânica já é bastante conhecida no mercado interno, mas é no externo que existe um maior potencial. O mercado internacional de orgânicos movimentou no ano de 2009 em torno de US\$ 25 bilhões e no Brasil cerca de US\$ 250 milhões, com crescimento estimado em 20% ao ano (TERRAZZA; VALARINI, 2009).

Para ser considerado orgânico o produto precisa atender as normas que são definidas pelo Ministério da Agricultura, conforme o decreto nº 6.323 (BRASIL, 2007) que regulamenta a produção orgânica no Brasil. O mercado de produtos orgânicos é mais exigente do que o mercado convencional, e os produtos obtidos seguem normas específicas tanto na produção agrícola como no processamento industrial.

Para a produção da cachaça orgânica é necessário que a cana de açúcar também seja cultivada no sistema orgânico. A cana de açúcar (*Saccharum* sp.), matéria prima para a produção da cachaça, por ser altamente eficiente na conversão de energia solar em matéria

orgânica e ter boa capacidade de prevenção da erosão do solo e atende as características desejáveis para se produzir de maneira orgânica (MARGARIDO et al., 2005).

Estudo realizado por Garcia e Janzanti (2011) avaliou a expectativa do consumidor na aceitação de quatro marcas comerciais de cachaças orgânicas e convencionais. As cachaças foram avaliadas por cinquenta e seis consumidores usando teste sensorial cego, da expectativa sobre cachaça orgânica e real. No teste cego, os consumidores avaliaram a cachaça na ausência de qualquer expectativa, em seguida, no teste da expectativa, os consumidores leram informações sobre cachaça orgânica e indicaram o quanto esperariam gostar ou desgostar desta bebida e finalmente, no teste real, avaliaram a bebida acompanhada das informações e realizam nova avaliação sensorial. Foram avaliados os atributos sensoriais aparência, aceitação global e sabor, além da intenção de compra. A informação de cachaça orgânica influenciou positivamente a aceitação sensorial e melhorou a intenção de compra de todas as cachaças avaliadas.

2.2 CONGÊNERES E SUA RELAÇÃO COM O ENVELHECIMENTO DAS BEBIDAS

Durante o processo de fermentação do mosto de cana de açúcar para a produção da cachaça, ocorre a formação de diversos compostos, entre os quais o produto majoritário é o álcool etílico. Também são formados outros compostos, em quantidades menores quando comparado ao álcool etílico produzido, denominados de compostos secundários ou congêneres, tais como os aldeídos, alcoóis superiores, ésteres e ácidos orgânicos. Esses compostos são formados por rotas bioquímicas ou químicas durante e após a fermentação alcoólica (DATO; PIZAURO JÚNIOR; MUTTON, 2005).

De acordo com a Instrução Normativa de nº 13 de 2005, que determina os Padrões de Identidade e Qualidade para a aguardente de cana de açúcar e para a cachaça (Tabela 1), os compostos formados durante a produção e envelhecimento da cachaça, devem ser controlados, a fim de obter um produto de qualidade. A formação excessiva de congêneres pode estar relacionada a fatores edafoclimáticos, tais como solo, clima e altitude ou diferenças na metodologia empregada na elaboração da bebida, como matéria prima, micro-organismos utilizados, condições da fermentação (temperatura, pH, aeração, dentre outras), maneira de destilar e envelhecimento, como o tempo, tipo de madeira e volume do recipiente (SIEBALD; CANUTO; SILVA, 2009).

Desta forma os principais congêneres e contaminantes presentes na cachaça envelhecida, são os congêneres como a acidez volátil, o ésteres, o acetaldeído, o furfural e os

alcoóis superiores (Tabela 2). No entanto os principais contaminantes são o metanol e o carbamato de etila (Tabela 3)

Tabela 2. Principais congêneres encontrados na cachaça envelhecida.

| CONGÊNERES | |
|---------------------------|--|
| Acidez volátil | Os ácidos carboxílicos são compostos normais da fermentação, produzidos por leveduras ou bactérias provenientes de contaminação. Também pode ser formado pela oxidação do acetaldeído, mesmo quando a fermentação é totalmente controlada. Quantidades elevadas desse ácido carboxílico são frequentemente associadas às práticas de estocagem da cana e às contaminações do mosto com bactérias acéticas, decorrentes de um tempo excessivo de descanso entre o processo de fermentação e a destilação (PEREIRA et al., 2003; CARDOSO, 2006). |
| Ésteres | Os ésteres alifáticos são produzidos principalmente na fermentação alcoólica durante o metabolismo secundário intracelular das leveduras e a partir dos intermediários da síntese dos ácidos monocarboxílicos de cadeia longa (PARAZZI et al., 2008). Durante a destilação e envelhecimento, esses compostos são formados pelas reações de esterificação entre os alcoóis e os ácidos carboxílicos formados durante o processo oxidativo, em quantidades limitadas os ésteres ajudam na incorporação de aromas agradáveis de frutas e quando em excesso, confere à aguardente um sabor enjoativo e indesejável (PEREIRA et al., 2003 e MIRANDA; HORII; ALCARDE, 2006). |
| Acetaldeído | Os aldeídos, principalmente o acetaldeído, são formados pela ação de leveduras durante estágios preliminares do processo de fermentação, tendendo a desaparecer nas etapas finais, desde que o mosto sofra aeração. Outra forma de obtenção desses compostos é pela oxidação de etanol e alcoóis superiores (CARDOSO, 2006). |
| Furfural | aldeídos cuja presença é indesejável na bebida, resultam da decomposição química de pentoses e hexoses, respectivamente. São formados principalmente pela pirogenização da matéria orgânica depositada no fundo dos alambiques. A contaminação da bebida por esses compostos pode ser evitada pela destilação do vinho limpo, livre de substâncias orgânicas em suspensão. Nas aguardentes de cana envelhecidas, esses compostos podem se originarem da ação de ácidos sobre pentoses, hexoses e seus polímeros (hemiceluloses), podendo provir, pelo menos em parte, da madeira dos recipientes utilizados no armazenamento da bebida (MASSON et al., 2007). |
| Alcoóis superiores | Os alcoóis superiores podem ser formados durante a fermentação, em conjunto com os ésteres, contribuem largamente com o aroma e o sabor da cachaça. (CHAVES, 2002). Segundo Cardoso (2006), esses compostos podem ser formados quando a cana é estocada, para depois, ser moída. Outros fatores que contribuem para o aumento da concentração de alcoóis superiores na aguardente de cana é a temperatura elevada durante o processo fermentativo e o pH muito ácido. |

Tabela 3. Principais contaminantes encontrados na cachaça envelhecida.

| CONTAMINANTES | |
|---------------------------|--|
| Metanol | O metanol é um álcool indesejável na bebida devido a sua alta toxicidade. A ingestão, mesmo em quantidades reduzidas, por longos períodos, pode ocasionar cegueira ou mesmo a morte. Origina-se da degradação da pectina, um polissacarídeo presente na cana-de-açúcar durante o processo de fermentação (BADOLATO; DURAN, 2000). |
| Carbamato de etila | O carbamato de etila (CE) é encontrado naturalmente em baixas concentrações em diferentes bebidas alcoólicas e em alguns alimentos fermentados; porém, sua origem e formação ainda não estão bem elucidadas. Alguns autores acreditam que se originam da degradação de aminoácidos; outros, que venham de reações entre o etanol e o ácido cianídrico catalisado pelo cobre ou ferro ou pela auto-oxidação de compostos insaturados induzidos pela radiação ultravioleta. Acredita-se também que sua formação seja favorecida por altas temperaturas resultante do mau dimensionamento do sistema de destilação ou operação com níveis de refluxo impróprios (MACKENZIE; CLYNE; MACDONALD, 1990; ARESTA; BOSCOLO; FRANCO, 2001; BOSCOLO, 2002; BRUNO; VAITSMAN; KUNIGAMI, 2007). |

Apesar dos congêneres surgirem em todos os momentos da fabricação da cachaça, com alguns podendo estar inicialmente presentes no destilado, são os originados durante o processo de envelhecimento, por extração da madeira pela cachaça ou como produtos de reações químicas ocorridas durante a sua estocagem, que estão mais estreitamente ligados aos atributos sensoriais desejados para uma aguardente de qualidade. Processo este que é caracterizado por mudanças na cor, na composição e na concentração dos congêneres, no declínio do volume e no teor alcoólico da mesma, acarretando melhoramentos no sabor e no aroma da bebida maturada (QUESADA et al., 1999; DIAS; MAIA; NELSON, 1998; CAMPOS et al., 2004),

2.3 PROCESSO DE ENVELHECIMENTO

A cachaça recém destilada não é adequada para o consumo por apresentar instabilidade físico-molecular das frações água e álcool, presença de teores residuais de gases carbônico e amoniacais, compostos sulfurados e apresentar as frações orgânicas não álcool desarmonizadas entre si, refletindo num perfil sensorial não harmônico, desagradável e indesejado (ISIQUE; LIMA-NETO; FRANCO, 1998; MAIA, 2002; NOVAES, 1995; FARIA; DELIZA; ROSSI, 1993; VALSECHI, 1962). Desta forma o envelhecimento de bebidas em tonéis de madeira é

largamente empregado pela indústria em razão das conhecidas melhorias sensoriais conferidas às bebidas submetidas a este processo (SILVA et al., 2012).

Segundo Nishimura e Matsuyama (1989), o mecanismo de envelhecimento é basicamente comum a todas as bebidas destiladas e de acordo com esse mesmo autor, durante o processo de envelhecimento ocorrem as seguintes reações: Extração direta de componentes da madeira; Decomposição de macromoléculas que formam a estrutura da madeira de modo que compostos derivados da lignina, celulose e hemicelulose migrem para o destilado; Reações dos componentes da madeira com os componentes do destilado; Reações envolvendo somente os compostos extraídos da madeira; Reações envolvendo somente os componentes do destilado; Evaporação dos compostos de baixo peso molecular através da madeira do barril e Formação de aglomerados envolvendo moléculas de diferentes componentes, etanol e água.

O hábito de envelhecer a bebida está se tornando uma prática comum entre os produtores, que buscam agregar valores ao seu produto, tornando-o mais competitivo no mercado. Durante essa etapa, mudanças importantes ocorrem, a complexidade do aroma é aumentada devido à extração de alguns compostos presentes na madeira; os compostos fenólicos que são solubilizados melhorando o sabor; e oxidações suaves de alguns compostos fenólicos ocorrem, reduzindo a adstringência e alterando a cor (ALANÓN et al., 2011).

A composição química da madeira divide-se em substâncias macromoleculares e substâncias de baixo peso molecular. Na classe das macromoléculas, estão presentes a celulose (principal componente da parede celular, que é um polímero linear constituído de β -D-glicose), polioses ou hemiceluloses que se originam das hexoses (glicose, manose e galactose) e das pentoses (xilose e arabinose) e ligninas, que são constituídas por um sistema aromático compostos de unidades de fenilpropano, que irão dar origem aos fenóis, aos ácidos e aldeídos aromáticos. As substâncias de baixo peso molecular, que também são chamadas de materiais acidentais ou estranhos, são responsáveis, muitas vezes, por certas propriedades da madeira, como cheiro, gosto, cor, etc. Essas substâncias se dividem em compostos de origem orgânica ou extrativos e compostos de origem inorgânica (Ca, K e Mg). Os primeiros darão origem aos taninos, responsáveis principalmente pela cor e adstringência da bebida, aos flavonoides, terpenos e ácidos graxos saturados e insaturados, principalmente na forma de seus ésteres com glicerol (óleo) ou como alcoóis (ceras) (KLOCK et al., 2005).

No envelhecimento da bebida, a madeira sofre degradação pela ação do álcool e da água. Ocorre hidrólise da hemicelulose e da lignina, sendo os produtos dessa hidrólise passados para o destilado (SHEREV; BRINK, 1980). Durante o envelhecimento da bebida, a hemicelulose é ligeiramente degradada em pentoses e hexoses, resultando no aumento da concentração de

açúcares no produto final (PUECH; MOUTOUNET, 1988). Portanto, para obter um produto de qualidade, parâmetros, como a espécie da madeira, o tamanho, pré-tratamento dos barris, condições ambientais e tempo de envelhecimento, devem ser observados, pois irão influenciar as interações entre a bebida e a madeira.

O envelhecimento em barris além de provocar alterações de cor, sabor, aroma e teor alcoólico, pois no Brasil, são comuns perdas de álcool em torno de 3 a 4% ao ano, seja pela qualidade dos tonéis utilizados, seja pela idade das madeiras em uso. Observa-se durante o processo de envelhecimento um aumento no teor de extrato seco, devido à extração dos compostos não voláteis da madeira. A acidez volátil e a concentração de aldeídos também são acrescidas devido à oxidação do acetaldeído e do etanol. Outra reação que pode ocorrer é a esterificação dos alcoóis e ácidos, produzindo ésteres e levando as bebidas envelhecidas a apresentarem maiores concentrações dessas substâncias (MIRANDA; HORII; ALCARDE, 2006).

Outras alterações estão relacionadas a diferenças de qualidades sensoriais entre as cachaças envelhecidas e não envelhecidas que são extremamente significativas. Com o decorrer do tempo de envelhecimento, novas características sensoriais são desenvolvidas, como aroma e sabor de madeira, doçura, aroma de baunilha, coloração amarela e a diminuição significativa da agressividade e do aroma e sabor alcoólico (CARDELLO; FARIA, 1998). Aguardentes envelhecidas com tempo igual ou acima de 24 meses em tonel de carvalho obtiveram a preferência dos consumidores, em detrimento de aguardentes sem envelhecer (CARDELLO; FARIA, 2000).

A madeira mais empregada para o envelhecimento é o carvalho, geralmente originário na América do Norte ou Europa. Vários estudos têm sido feitos no sentido de avaliar a viabilidade da substituição do carvalho, já que este é importado, por espécies brasileiras de madeira. As madeiras freijó, amendoim e pereira apresentaram resultados sensoriais semelhantes ao carvalho, demonstrando possibilidades de aproveitamento (CAVALCANTI et al., 1989; FARIA et al., 2004). Do mesmo modo Catão et al. (2011) verificou que a cachaça após seis meses de armazenamento em barris de amburama, balsamo, ipê, jatobá, jequitibá apresentaram independente da madeira melhorias nas suas características sensoriais e que a madeira balsamo foi a que se assimilou quanto as característica químicas, à armazenada em barris de carvalho.

Através de estudos pode-se observar que a incorporação de compostos que alteram as bebida depende da espécie de madeira e do tratamento a ela aplicado, do período de armazenamento, das condições ambientais e do teor alcoólico do destilado armazenado. Tais

reações são responsáveis por mudanças químicas, físicas e sensoriais no produto. Entretanto, observa-se ainda uma escassez no estudo dos compostos incorporados à cachaça durante o envelhecimento (CARDELLO; FARIA, 1998; AQUINO et al., 2006).

Entre esses compostos agregados à bebida tem-se a incorporação de compostos fenólicos, substâncias antioxidantes, cujas propriedades têm sido muito estudadas, principalmente em vinhos. Essas moléculas antioxidantes atuam como sequestradores de radicais livres e, algumas vezes, como quelantes de metais, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo. Nesse processo, os produtos intermediários formados são relativamente estáveis devido à ressonância do anel aromático apresentada por essas substâncias. Outra característica atribuída à presença desses compostos fenólicos na bebida é alteração na cor da bebida (SOARES, 2002).

Dias, Maia e Nelson (1998) estudaram as madeiras brasileiras (amburana, bálsamo, jequitibá, jatobá, ipê) e verificaram que as madeiras incorporaram à aguardente os mesmos compostos fenólicos presentes em bebidas envelhecidas em carvalho. Cada madeira contribui de diferente forma sobre a composição da aguardente de cana envelhecida, predominantemente com compostos fenólicos específicos na bebida: no caso do carvalho, os ácidos elágico e vanílico; na amburana, o ácido vanílico e sinapaldeído; no bálsamo, a vanilina e ácido elágico; no jequitibá, o ácido gálico; no jatobá, o coniferaldeído; no ipê, o coniferaldeído e os ácidos siríngico e vanílico. Segundo Aquino et al. (2006) estes compostos fenólicos podem ser utilizados como marcadores de envelhecimento, uma vez que estes compostos não são encontrados em cachaças não envelhecidas.

Outro ponto importante e que existem poucas pesquisas relacionadas diz a respeito da capacidade antioxidante que estes compostos fenólicos acrescentam à bebida. Cardoso et al. (2008), estudaram a atividade e capacidade antioxidante de cachaça envelhecidas em barris de carvalho e madeiras brasileiras (amendoim, canela-sassafrás, castanheira, ipê, jatobá e louro-canela) e observaram que o amendoim e o jatobá são mais eficientes na inibição da peroxidação lipídica do que o carvalho. Outros estudos observaram correlação linear entre os dois parâmetros (compostos fenólicos e atividade antioxidante) (ALONSO et al., 2004; CARDOSO et al., 2008; CANAS; CASANOVA; BELCHIOR, 2008; LI; BETA, 2011).

2.4 ASPECTOS SENSORIAIS DA CACHAÇA ENVELHECIDA

Impulsionado pela necessidade de conquista do mercado externo, existe um esforço do setor produtivo e dos laboratórios de pesquisa para a melhoria da qualidade da cachaça. A

descrição qualitativa e quantitativa dos compostos químicos presentes em cachaça tem recebido constante atenção por parte de diversos Laboratórios. No entanto, a caracterização da cachaça somente sobre o ponto de vista químico, apesar de extremamente relevante, não é suficiente, necessitando ser complementada pelo conhecimento dos atributos sensoriais da bebida (ODELLO et al., 2009).

A análise sensorial, segundo a ABNT (1993), é a disciplina científica usada para evocar, medir, analisar e interpretar reações das características dos alimentos e materiais como são percebidas pelos sentidos da visão, olfato, gosto, tato e audição. Com técnicas da análise sensorial podem ser descobertas respostas para questões sobre sabor, aroma, aparência, aceitação e atitude do consumidor, impossíveis de serem obtidas por meios instrumentais (STONE; SIDEL, 1993). Portanto a correlação entre os componentes responsáveis pelo aroma, sabor e aspecto visual com a qualidade da bebida são objetos da análise sensorial. Essa continua sendo a principal forma de avaliar a aceitação das mesmas pela percepção humana (MUÑOZ; CIVILLE; CARR, 1992).

Em trabalho realizado por Cardello e Faria (2000) foi avaliada a aceitação de cachaças envelhecidas e não envelhecidas. Evidenciou-se que amostras envelhecidas por períodos superiores a 24 meses em tonel de carvalho obtiveram a preferência dos consumidores em relação a amostras comerciais não envelhecidas. Outros pesquisadores relatam taxas crescentes de aceitação para atributos como cor, aroma, sabor e impressão global ao longo do decorrer da maturação da cachaça, ao passo que descritores como aroma alcoólico, agressividade, sabor inicial e residual de álcool, figuraram em níveis significativamente inferiores aos relatados para amostras não envelhecidas (FURTADO, 1995; BOSCOLO, 1996, CARDELLO; FARIA, 1998; DIAS; MAIA; NELSON, 1998; PINHEIRO, 2010).

Ao longo do envelhecimento elevam-se o índice de cor, o teor de sólidos totais constituído pelo material não volátil e compostos inorgânicos, as concentrações de taninos, ésteres, aldeídos e ainda a acidez total, formada pela soma da acidez fixa e volátil, também sofrem incrementos com o passar do tempo, porém com intensidades diferentes para cada um destes parâmetros (NISHIMURA; MATSUYAMA, 1989).

O aroma agradável da cachaça envelhecida é em grande parte consequência da formação de ésteres, originados por um sistema dinâmico, influenciado por mudanças nas concentrações de ácido acético, etanol e água. De modo que a perda de água por evaporação e/ou aumento da concentração de ácido acético durante a maturação resulta num aumento da concentração acetato de etila (REAZIN, 1981), que é o principal éster presente não só na cachaça, mas em todas as bebidas envelhecidas. Entretanto, outros ésteres estão presentes devido à extensão de

reações de esterificação e transesterificação, cujos equilíbrios se estabelecem em função da concentração dos diferentes alcoóis e ácidos presentes na bebida, bem como do pH da mesma.

Portanto o conhecimento detalhado da composição química e sensorial da cachaça, bem como do tempo de maturação, constituem-se fatores importantes no controle de qualidade da bebida e avaliação das alterações que possam contribuir para a melhoria de processos envolvidos na sua estabilização (BOSCOLO, 1996; CARDELLO; FARIA, 2000; ALCARDE; SOUZA; BELLUCO, 2010).

REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Análise sensorial de alimentos e bebidas** – NBR 12806. São Paulo, p. 8, 1993.

ABRABE (Associação Brasileira de Bebidas). **Mercado**. Site institucional. São Paulo, 2014. Disponível em: < <http://www.abrabe.org.br/categorias/>>. Acessado em 12 Jun. 2014.

ALANÓN, M. E.; CASTRO-VÁZQUEZ, L.; DÍAZ-MAROTO, M. C.; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I.; GORDON, M. H.; PÉREZ-COELLO, M. S. Antioxidant capacity and phenolic composition of different woods used in cooperage. **Food Chemistry**, London, v. 129, n. 1, p. 1584- 1590, 2011.

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, n.1, p. 226-232, 2010.

ALONSO, A. M. et al. Study of the antioxidant power of brandies and vinegars derived from sherry wines and correlation with their content in polyphenols. **Food Research International**, London, v. 37, n.1, p. 715-721, 2004.

AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A. **Biotecnologia Industrial: biotecnologia na produção de alimentos**. São Paulo: Edgard Blucher, v. 4, p. 14-179, 2001.

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

ARESTA, M.; BOSCOLO, M.; FRANCO, D. W. Copper (II) catalysis in cyanide conversion into ethyl carbamate in spirits and relevant reactions. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, London, v. 49, n. 1, p. 2819–2824, 2001

BADOLATO, E. S. G.; DURAN, M. C. Risco de intoxicação por metanol pela ingestão de bebidas alcoólicas. **Revista de Psiquiatria Clínica**, São Paulo, v. 27, n. 2, 2000.

BOSCOLO, M. **Caramelo e carbamato de etila em aguardente de cana: ocorrência e quantificação**. 2002. 100p. Tese (Doutorado em Química Analítica)-Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2002.

BOSCOLO, M. **Estudo sobre envelhecimento de aguardente de cana-de-açúcar**. 1996. 83p. Dissertação (Mestrado) - USP/Instituto de Química de São Paulo. São Carlos, 1996.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e do Abastecimento. **Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005**. Regulamento Técnico para Fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade para Aguardente de Cana e para Cachaça. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 12 Dez. 2013.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Decreto n. 6.323, de 27 de dezembro de 2007**. Regulamenta agricultura orgânica. *Diário Oficial da União*, Brasília,

DF, 27 dez. 2007. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/ato2007-2010/2007/Decreto/D6323.htm>. Acesso em: 20 Dez.2013.

BRUNO S. N. F.; VAITSMAN, D. S.; KUNIGAMI, C. N. Influence of the distillation processes from Rio de Janeiro in the ethyl carbamate formation in Brazilian sugar cane spirits. **Food Chemistry**, London, v. 104, n. 1, p. 1345-1352, 2007.

CAMPOS, J. O. S.; AQUINO, F. W. B.; NASCIMENTO, R. F.; COSTA, J. G. M.; KEUKELEIRE, D. D.; CASIMIRO, A. R. S. Influence and effect of thermal treatment in elaboration of regional wood extracts for cachaça. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 17, n. 1, p. 179-185, 2004.

CANAS, S.; CASANOVA, V.; BELCHIOR, A. P. Antioxidant activity and phenolic content of portuguese wine aged brandies. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 21, n.1, p. 626-633, 2008.

CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B. Análise da aceitação de aguardentes de cana por testes afetivos e Mapa de Preferência Interno. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.20, n.1, p.32-36, 2000.

CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B. Análise descritiva quantitativa da aguardente de cana durante o envelhecimento em tonéis de carvalho (*Quercus Alba* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, n.1, p. 169-175, 1998.

CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B. Análise tempo-intensidade de características sensoriais de cachaça de cana durante o envelhecimento em tonel de carvalho (*Quercus* sp). **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, São Paulo, v. 33, n. 1, p. 27-34, 1999.

CARDOSO, D. R.; FREDERIKSEN, A. M.; SILVA, A. A.; FRANCO, D. W.; SKIBSTED, L. H. Sugarcane spirit extracts of oak and Brazilian woods: antioxidant capacity and activity. **European Food Research and Technology**, Berlin, v.227, n.1, p.1109–1116, 2008.

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

CATÃO, C. G.; PAES, J. B.; GOMES, J. P.; ARAÚJO, G. T. Qualidade da madeira de cinco espécies florestais para o envelhecimento de cachaça. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.15, n.7, p.741-747, 2011.

CAVALCANTI, G. R. P.; COSTA, M. H. L. M.; JABLONKA, F. H.; CARVALHO, M. P. M.; CORREA, T. B. S. Envelhecimento de aguardente de cana. **Boletim Técnico do Centro de Tecnologia Agrícola e Alimentos**, v.13, n.1, p. 16-39, 1989.

CBRC. Centro Brasileiro de Referência da Cachaça. **O mercado da cachaça no Brasil**, p. 1-22, 2009.

CHAVES, J.B.P.; **Cachaça: produção artesanal de qualidade**. 2. ed. Viçosa: CPT, v.1, n.1, p. 78-114, 2002.

DATO, M. C. F.; PIZAURO JÚNIOR, J. M.; MUTTON, M. J. R. Análise dos componentes secundários produzidos por *Saccharomyces cerevisiae* e leveduras selvagens durante a produção de cachaça. **Brazilian Journal of Microbiology**, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 70-74, 2005.

DIAS, S. M. B. C.; MAIA, A. B. R. A.; NELSON, D. L. Utilização de madeiras nativas no envelhecimento da cachaça de alambique. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 23, n. 217, p. 46-51, 2002.

DIAS, S.; MAIA, A.; NELSON, D. Efeito de diferentes madeiras sobre a composição da aguardente de cana envelhecida. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, n.1, p. 331-334, 1998.

FARIA, J. B. O. Defeito sensorial das aguardentes de cana destiladas na ausência de cobre. In: FRANCO, M. R. B. (Ed.). **Aroma e Sabor de Alimentos: Temas Atuais**. 1. ed. São Paulo: Editora Varela, cap. 11, p. 155-167, 2004.

FARIA, J. B.; CARDELLO, H. M. A. B.; BOSCOLO, M.; ISIQUE, W. D.; ODELLO, L.; FRANCO, D. W. Evaluation of Brazilian woods as an alternative to oak for cachaça aging: sensory evaluation. In: BRYCE, J. H.; STEWART, G. G. (Ed.). **Distilled spirits: tradition and innovation**. The Cromwell Press: Trowbridge, cap. 32, p. 229-232. 2003.

FARIA, J.B.; DELIZA, R.; ROSSI, E.A. Compostos sulfurados e a qualidade das aguardentes de cana (*Saccharum officinarum*, L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.13, n.1, p.89-93, 1993.

FERRAZ, H., Aguardente de cana. **Revista eletrônica de ciência**, São Carlos, n.19, p. 8-9, 2003.

FOWLER, J. A. P. Guia para plantios florestais com espécies nativas. Colombo, EMBRAPA FLORESTAS, p. 24 (EMBRAPA FLORESTAS. Comunicado técnico, 286). 2011.

FURTADO, S.M.B. **Avaliação sensorial descritiva de aguardente de cana-de-açúcar de cana: influência da composição em suas características sensoriais e correlação entre as medidas sensoriais e físico-químicas**. 98 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

GARCIA, C. C. T. ; JANZANTTI , N. S. Influência da expectativa do consumidor na aceitação de cachaça orgânica. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 32, n. 3, p. 1069-1082, 2011.

IBRAC (Instituto brasileiro de cachaça). **Mercado interno**. Disponível em:<http://www.ibrac.net/index.php?option=com_content&view=article&id=46&Itemid=47>, Acessado em: 18 Dez. 2013.

ISIQUE, W.D.; CARDELLO, H.M.A.B.; FARIA, J.B. Teores de enxofre e aceitabilidade de aguardentes de cana brasileiras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.18, n.3, p.356-359, 1998.

JAKUBASZKO, R.; LUCHIARI Jr. A.; GAZZONI, D.L.; KITAMURA, P. C. **Marketing da terra**. Viçosa: UFV, p. 279, 2005.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G.; HERNANDEZ, J.; ANDRADE, A. **Química da madeira**. 3. ed. Curitiba: UFPR, 86 p, 2005.

LI, W.; BETA, T. Evaluation of antioxidant capacity and aroma quality of anthograin liqueur. **Food Chemistry**, London, v. 127, n.1, p. 968-975, 2011.

LIMA, U. A. **Aguardentes**. São Paulo: Edgard Blucher, 1983. v.5, p.79-103. 1983.

MACKENZIE, W. M.; CLYNE, A. H.; MACDONALD, L. S. Ethyl carbamate formation in grain based spirits. Part II: The identification and determination of cyanamide related species involved in ethyl carbamate formation in scotch grain whisky. **Journal of the Institute of Brewing**, London, v. 96, n. 4, p. 223-232, 1990.

MAIA, A. B. R. A. Equipamentos para a produção de cachaça. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.23, n.217, p.63-66, 2002.

MARGARIDO, L. A. C.; BESKOW, P. R.; LOPES, J. J. C.; PARAZZI, C.; RUAS, D. G. Prognose da produção de cachaça orgânica na região de Araras, **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 30, suplemento 1, p. 1083-1092, 2009.

MARGARIDO, L. A. C.; RUAS, D. G. G.; LAVORENTI, N. A.; MATSUOKA, S.; BESKOW, P. R.; STOLF, R. Produção orgânica da cana-de-açúcar, açúcar mascavo, melão e rapadura: uma experiência. **Extensão Rural e Desenvolvimento Sustentável**, Porto Alegre, v. 1, n. 4, p. 39-43, 2005.

MASSON, J.; CARDOSO, M. G.; VILELA, F. J.; PIMENTEL, F. A.; MORAIS, A. R.; ANJOS, J. P. 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.; 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**, Campinas, v. 26, n. 4, p. 772-778, 2006.

MIRANDA, M. B.; MARTINS, N. G. S.; BELLUCO, A. E. S.; HORII, J.; ALCARDE, A. R. Perfil físico-químico de aguardente durante envelhecimento em tonéis de carvalho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 2, p. 313-319, 2008.

MORI, F.A.; MENDES, L.M.; SILVA, J.R.M.; TRUGILHO, P.F. influência da qualidade da madeira no envelhecimento da guardente 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.

MUÑOZ, A. M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. **Sensory Evaluation in Quality Control**. New York: Van Reinhold, p. 23-51. 1992.

NISHIMURA, K.; MATSUYAMA, R. Maturation and maturation chemistry. In: PIGGOTT, J.R., SHARP, R., DUNCAN, R.E.B. (Eds.) **The science and technology of whiskies**. New York: Longman Scientific & Technical, p. 235-63. 1989.

NOVAES, F.V. **Produção e qualidade da aguardente de cana**. Piracicaba: ESALQ, p. 27, 1995.

NOVAES, F.V., STUPIELLO, J.P., OLIVEIRA, A.J., DELGADO, A.A., OLIVEIRA, E.R., CESAR, M.A.A., VALSECCHI, O. **Tecnologia das Aguardentes**. Piracicaba, p. 138, 1974.

ODELLO, L.; BRACESCHI, G.P.; SEIXAS, F. R. F.; SILVA, A. A.; GALINARO, C. A.; FRANCO, D. W. avaliação sensorial de cachaça. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 7, 1839-1844, 2009.

PARAZZI, C.; ARTHUR, C. M.; LOPES, J. J. C; BORGES, M. T. M. R. Avaliação e caracterização dos principais compostos químicos da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de carvalho (*Quercus* sp.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 1, p. 193-199, 2008.

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- 1075, 2003.

PINHEIRO, S. H. M. **avaliação sensorial das bebidas aguardente decana industrial e cachaça de alambique**. 2010. 121 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

PUECH, J. L.; MOUTOUNET, M. Liquid chromatographic determination of scopoletin in hydroalcoholic extracts of oak wood and in matured distilled alcoholic beverages. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, Arlington, v. 71, n.1, p. 512-514, 1988.

QUESADA, J.G.; VILLALON, M.M.; LOPEZ, G.S.H.; LOPEZ, M.M.C. Influence of aging factors on the furanic aldehyde contents of matured brandies: Aging marks. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.44, n.6, p.1378 - 1381, 1999.

REAZIN, G.H. Chemical mechanisms of whiskey maturation. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v.32, n.4, p.283-289, 1981.

SEBRAE, Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas, **Cachaça artesanal: Estudos de mercados**. Series Mercado. ESPM, p. 29-152, 2008.

SHEREV, R. N.; BRINK, J. A. Indústria de fermentação. In: SHEREV, R. N. (Ed.). **Indústrias de processos químicos**.4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, cap. 31, p. 469-495, 1980.

SIEBALD, H. G. L.; CANUTO, M. H.; SILVA, J. B. B. Alguns aspectos toxicológicos da cachaça. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 30, n. 248, p. 55-59, 2009.

SILVA, A. A.; NASCIMENTO, E. S. P.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. Identificação de extratos etanólicos de madeiras utilizando seu espectro eletrônico de absorção e análise multivariada. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 3, p. 563-566, 2012.

SOARES, A. A., SOUZA, C. F. **Do Engenho à Palavra: uma breve etnografia da cachaça**. (Monografia apresentada ao Curso de Especialização em Arte Educação). Minas Gerais: UEMG – Universidade do Estado de Minas Gerais. p. 45, 2004.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 15, n. 1, p. 71-81, 2002.

SOUZA, V.. O elo entre a produção, o consumo e a comunicação mercadológica da cachaça artesanal orgânica mineira. Doi: 10.5212/PublicatioCi.Soc.v.20i2.0004. **Publicatio UEPG: Ciências Sociais Aplicadas**, Ponta Grossa, 20, dec. 2012. Disponível em: <http://eventos.uepg.br/ojs2/index.php/sociais/article/view/4080/3184>. Acesso em: 07 Jun. 2014.

STONE, H.; SIDEL, J. Sensory evaluation practices. New York: **Academic Press**, 338 p. 1993.

TERRAZZAN, P.; VALARINI, P. J. Situação do mercado de productos orgânicos e as formas de comercialização no Brasil. **Informações Econômicas**, São Paulo, v.39, n.11, 2009.

VALSECHI, O. Envelhecimento da aguardente de cana-de-açúcar. **Revista de Tecnologia de Bebidas**, ano 4, n.10, p.21-29, 1962.

ZACARONI, L. M.; CARDOSO, M. G.; SACZK, A. A.; SANTIAGO, W. D.; ANJOS, J. P.; MASSON, J.; DUARTE, F. C.; NELSON, D. L.. Caracterização e quantificação de contaminantes em aguardentes de cana. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 2, p. 320-324, 2011.

CAPÍTULO 2

ARTIGO 1

PERFIL FÍSICO-QUÍMICO DE CACHAÇA ORGÂNICA ENVELHECIDA EM BARRIS DE DIFERENTES MADEIRAS

RESUMO

A cachaça é um produto típico brasileiro, por ser produzida na maioria dos estados brasileiros e, por apresentar algumas diferenças no processo de produção, faz-se necessária uma análise de qualidade, principalmente avaliações físico-químicas e sensoriais. No presente trabalho objetivou-se avaliar por 12 meses, o perfil físico-químico das amostras de cachaça orgânica destiladas em alambiques de cobre, envelhecidas em diferentes madeiras (Ipê, Jatobá e Sassafrás) totalizando três tratamentos, cada tratamento foi composto por quatro repetições. Mensalmente foram coletados amostras para a realização de análises físico-químicas: acidez volátil, pH, grau alcoólico, densidade e extrato seco. Nos meses seis e doze foram analisados os teores de componentes voláteis como acetaldeído, ésteres, metanol, alcoóis superiores, furfural e carbamato de etila. Fez-se também, ao final do armazenamento a avaliação sensorial referente aos atributos como cor, aroma, sabor e à impressão global. Os resultados obtidos demonstram que a cachaça orgânica envelhecida nas diferentes madeiras apresentaram elevação da acidez volátil, pH, densidade e extrato seco. Por outro lado, todos os barris das diferentes madeiras apresentaram uma redução no teor alcoólico durante o período de envelhecimento, sendo que os barris de sassafrás e jatobá apresentaram valores inferiores ao estabelecido pela legislação brasileira. Nas análises de compostos voláteis, as cachaças envelhecidas nos barris de ipê, jatobá e sassafrás apresentaram teores de alcoóis superiores (457,7; 544,01; 453,23 mg.100 mL⁻¹ de etanol) e carbamato de etila (167,95; 153,57; 168,84 µg.L⁻¹ de etanol) acima do estabelecido pela legislação e os demais compostos (acetaldeído, ésteres, metanol e furfural) apresentaram valores inferiores ao limite máximo estabelecido pela legislação brasileira. A análise sensorial demonstrou que as todas as madeiras são adequadas para o envelhecimento de cachaça orgânica e que não houve diferenças significativas caracterizando que todas as amostras foram aceitas independentes das madeiras utilizadas para o envelhecimento.

Palavras-chave: Composição físico-química, Cachaça orgânica e envelhecimento.

ABSTRACT

Sugarcane spirit is a typical Brazilian product, being produced in most Brazilian states, and present some differences in the production process, it is necessary to analyze quality, mainly physicochemical and sensory evaluations. In the present study aimed to evaluate for 12 months, the physicochemical profile of organic sugarcane spirit samples aged in different woods (ipê, jatobá and Sassafrás) with three treatments, each treatment consisted of four replications. Monthly samples to perform physicalchemical analyzes were collected: Volatile acidity, pH, alcohol content, density and dry extract. In six twelve months the content of volatile components as aldehydes, esters, methanol, higher alcohols, furfural and ethyl carbamate were analyzed. Was also made at the end of the storage sensory evaluation related to attributes such as color, aroma, taste and overall impression. The results show that the organic sugarcane spirit aged in different woods had high volatile acidity, pH, density and dry extract. Moreover, all the barrels of different woods showed a reduction in alcohol content during aging, and the barrels of sassafrás and jatobá showed lower values established by the Brazilian legislation. In the analysis of volatile compounds, the organic sugarcane spirit aged in barrels of ipê, jatobá and sassafrás had levels higher alcohols and ethyl carbamate set up by legislation and other compounds (acetaldehyde, esters, methanol and furfural) showed lower values to a maximum established by Brazilian legislation. Sensory analysis showed that all woods are suitable for aging organic sugarcane spirit and no significant differences characterizing all samples were accepted independent of the wood used for aging.

Keywords: Composition physicochemical, organic sugarcane spirit and aging.

1. INTRODUÇÃO

Cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com caracterização de identidade específica, obtida pela destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar, com características sensoriais peculiares. Com graduação alcoólica de 38 a 48% em volume, a 20°C, podendo ser adicionada de açúcares até 6 g.L⁻¹, expressos em sacarose (BRASIL, 2005). A avaliação da cachaça é efetuada com base em legislação específica (BRASIL, 1997), atualizada pela Instrução Normativa nº 13 de 29/06/2005 (BRASIL, 2005a).

Segundo Nonato (2001), a cachaça pode ser descrita como uma solução aquosa complexa, constituída de água, etanol e compostos orgânicos. Fazem parte desses compostos orgânicos, os alcoóis superiores, ésteres etílicos, aldeídos, cetonas e ácidos orgânicos. Estes representam menos de 1% da constituição da bebida e são responsáveis pelas propriedades sensoriais típicas da cachaça.

Os compostos presentes e suas respectivas concentrações são formados, em diferentes níveis, devido ao tipo de substrato utilizado, à cepa de levedura empregada e às condições de fermentação, de destilação e de envelhecimento (MIRANDA et al., 2007).

O processo de envelhecimento ou maturação é uma das etapas mais importantes do processo de agregação de valor e qualidade sensorial da cachaça. Este processo consiste basicamente em armazenar a bebida destilada em barris de madeira por um tempo determinado e em condições adequadas. Essa ação produz mudanças na composição química através de inúmeras transformações, incluindo reações entre os compostos secundários, provenientes da destilação, e da madeira, catalisadas ainda pela presença do oxigênio introduzido nos barris através dos poros da madeira. Ocorre ainda alterações no aroma, no sabor e na cor da bebida, interferindo assim na sua qualidade sensorial do produto (PIGGOTT; SHARP; DUNCAN, 1989).

De acordo com Lima (1992), 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 nesse período que ocorrem reações de oxidação e esterificação, que tornam o produto melhor, do ponto de vista sensorial. Barboza et al. (2010), avaliaram através de teste sensorial a preferência do consumidor em relação a cachaça envelhecida e a não envelhecida, e verificou que a cachaça submetida ao processo de envelhecimento teve uma maior aceitação em relação a não envelhecida.

Cardello e Faria (1999) atribuem a melhora da qualidade sensorial principalmente à oxidação e a esterificação dos alcoóis que são transformados em aldeídos e ésteres, assim como a oxidação dos produtos de degradação da lignina por etanólise, a presença desses compostos melhoram o aroma e tornam o sabor da cachaça mais agradável.

A madeira tradicionalmente utilizada na manufatura dos barris para o envelhecimento de bebidas destiladas é o carvalho (*Quercus* sp.), porém devido ao alto custo do carvalho na produção de barris, surgiram-se no Brasil nos últimos anos uma crescente busca por madeiras nacionais que promovam à bebida características sensoriais similares ao carvalho. Diversos trabalhos atestam e caracterizam cachaças envelhecidas em madeiras como amendoim, pereiro, jatobá, bálsamo, pau-d'arco, jequitibá, louro-canela e amburana (DIAS; MAIA; NELSON, 2002; FARIA et al., 2003; AQUINO et al., 2006; CATÃO et al., 2011; ZACARONI et al., 2011).

Outros fatores que estão em grande evidência são à expansão mercadológica da cachaça e a exigência do consumidor com relação à qualidade sensorial desta bebida que é um produto muito complexo, onde cada safra é única e até dentro de uma mesma safra são frequentes as variações sensoriais e de composição (STELLA, 2010). Deste modo o trabalho teve como objetivo estudar a evolução dos compostos físico-químicos durante o processo de envelhecimento de cachaça orgânica, armazenadas por período de 12 meses em barris de Ipê amarelo (*Tabebuia* sp.), Jabotá (*Hymenaea* sp.) e Sassafrás (*Ocotea* sp.) e sua posterior avaliação sensorial.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A matéria-prima utilizada foi cachaça não envelhecida produzida por sistema orgânico, destilada em alambiques de cobre proveniente da empresa Alambique Cambéba sediada na cidade de Alexânia-GO, a cachaça utilizada neste experimento corresponde a fração coração do processo de destilação. Os tratamentos basearam-se no envelhecimento da cachaça em barris de Ipê, Jatobá e Sassafrás durante 12 meses. Adotou-se o delineamento inteiramente casualizado com três tratamentos e quatro repetições constituídos por barris da mesma espécie botânica.

Os barris continham volume de 20 litros. Os detalhes sobre as dimensões dos barris e dos galões encontram-se no Anexo A (VIANA, 2007). As características físico-químicas das madeiras utilizadas no experimento encontram-se no Apêndice A (MORI et al., 2006; LORENZI, 2002).

O experimento foi realizado, nas dependências da Escola de Agronomia da Universidade Federal de Goiás, durante 12 meses, entre os meses de dezembro de 2012 e janeiro de 2014. A cachaça sem envelhecimento utilizada no experimento possuía 41% de álcool e o envelhecimento foi realizado em sala climatizada, sob temperatura controlada (21 ± 5 °C) e umidade relativa de 65 ± 10 °C, protegido de luz solar e vibrações. Mensalmente as amostras foram coletadas e acondicionadas em frascos de vidro âmbar e encaminhadas para análises. Foram realizadas análises de compostos fenólicos totais, atividade antioxidante e cor.

A partir da coleta das cachaças mensalmente fez as análises de acidez, densidade, extrato seco e grau alcoólico em triplicata, conforme a metodologia de análises de bebidas e vinagres do Laboratório Nacional de Referência Vegetal do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2005). A análise dos componentes voláteis na cachaça foram determinadas somente nas cachaças orgânicas sem envelhecimento e nas cachaças com períodos de envelhecimentos de seis e doze meses.

As determinações dos compostos voláteis como acetaldeído, ésteres, metanol, alcoóis superiores (N-propanol, isobutílico e isoamilíco) e furfural, foram realizadas através de cromatógrafo em fase gasosa com detector ionização de chama (FID - *Flame Ionization Detector*) e injetor automático, marca Shimadzu, modelo CG-17A, 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 μ m). 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 minutos. O volume de amostra injetado foi de 1,0 μ L em modo “splitless”. Foi usado hélio como gás de arraste a um fluxo de 1mL/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.

As amostras de cachaça armazenadas em diferentes madeiras foram avaliadas sensorialmente por método afetivo, através de teste de aceitação (Apêndice B), após os períodos de seis e doze meses de envelhecimento. Para isso foram selecionados 60 provadores não treinados, maiores de 18 anos, não fumantes. (STONE; SIDEL, 1993).

Os resultados obtidos no experimento foram avaliados por meio da análise de variância univariada (ANOVA) e para o teste de médias utilizou-se o teste de Scott-Knott para isso utilizou-se os aplicativos EXCEL e software R (R Development Core Team, 2013). Os gráficos foram plotados a partir das médias obtidas nas repetições para cada parâmetro avaliado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

A partir da análise de variância univariada (ANOVA) (Tabela 1) observa-se que há diferenças significativas entre as cachaças envelhecidas em barris de ipê, jatobá e sassafrás. O tipo de madeira e o tempo de envelhecimento influenciaram significativamente em todos os parâmetros avaliados (Densidade (DEN), extrato seco (ES), grau alcoólico (GA) e acidez volátil (AV)), Estes resultados sugerem que cada espécie de madeira e o tempo de envelhecimento provocam alterações na composição físico-química da bebida. Os barris influenciaram significativamente apenas na densidade, grau alcoólico e na acidez volátil da bebida, os resultados obtidos demonstram que a os barris não são homogêneos, possivelmente devido à madeira utilizada para sua confecção pertencer a partes diferentes de uma mesma árvore ou diferentes árvores da mesma espécie botânica. Possivelmente esses fatores contribuíram para obtenção do resultado encontrado.

Tabela 1. Resultados das análises de variância referente à acidez volátil, grau alcoólico, densidade e extrato seco da cachaça orgânica envelhecida em barris de três diferentes madeiras, Ipê, jatobá e sassafrás por 12 meses.

| Variáveis | QM | | | | |
|----------------|-----|--------|----------|---------------------------|---------------------|
| | GL | AV | GA | DEN | ES |
| Madeira | 2 | 5375** | 113,38** | 6,859 10 ⁻⁵ ** | 8,047** |
| Barril | 3 | 316* | 34,46** | 1,963 10 ⁻⁵ ** | 0,090 ^{ns} |
| Mês | 11 | 1972** | 8,05** | 1,669 10 ⁻⁵ ** | 0,226** |
| Resíduo | 115 | 105 | 2,33 | 4,330 10 ⁻⁵ | 0,064 |
| Médias | | 72,75 | 37,24 | 0,9551 | 0,6348 |

**, *e ^{ns}: valores significativos pelo teste F a 1%, 5% de probabilidade e valores não significativos, respectivamente. GL: Graus de Liberdade, QM: Quadrado médio; AV: Acidez volátil; GA: Grau alcoólico; DEN: Densidade; ES: Extrato seco.

A análise de correlação (Tabela 2) demonstra que a densidade não possui correlação com a acidez volátil, ou seja, as variáveis são estatisticamente independentes, porém a densidade esta positivamente correlacionada (Pearson $r= 0,197$) com o extrato seco e negativamente correlacionada (Pearson $r= -0,413$) com grau alcoólico. Essa correlação

concorda com os resultados de Chaves (2002), o autor observou que a densidade aumenta com o envelhecimento, em razão da diminuição do grau alcoólico e do enriquecimento em componentes de maior densidade extratidos da madeira, por fim os componentes extraídos aumentam o teor de extrato seco ao longo do período de envelhecimento (PIGGOT; CONNER, 2003).

A tabela 2 demonstra que o extrato seco possui e correlação negativa (Pearson $r = -0,486$) com grau alcoólico e correlação positiva (Pearson $r = 0,613$) com acidez volátil, esses resultados indicam que o aumento do extrato seco ao longo do período de estocagem ocorre devido ao aumento da densidade, que por sua vez, esta relacionada a perda de álcool durante o armazenamento da bebida. Desta forma a incorporação de componentes extraídos da madeira alteram a acidez da bebida, possivelmente pela extração de compostos fenólicos presentes na madeira.

Por fim a análise de correlação apresenta correlação negativa (Pearson $r = -0,613$) entre o grau alcoólico e a acidez volátil. Fato este possivelmente relacionado a perdas de álcool durante o período de estocagem e processos de extração de compostos fenólicos presentes nas madeiras aumentam os teores de acidez volátil ao longo do período de envelhecimento.

Tabela 2. Resultados das análises correlação referente à densidade, extrato seco, grau alcoólico e acidez volátil da cachaça orgânica envelhecida em barris de três diferentes madeiras, Ipê, jatobá e sassafrás por 12 meses.

| Variáveis | DEN | ES | GA | AV |
|-----------|----------------------|----------|----------|-------|
| DENS | 1,000 | - | - | - |
| ES | 0,197* | 1,000 | - | - |
| GA | -0,413** | -0,486** | 1,000 | - |
| AV | -0,033 ^{ns} | 0,613** | -0,613** | 1,000 |

** , *e ^{ns}: valores significativos pelo teste F a 1%, 5% de probabilidade e valores não significativos, respectivamente. DEN: Densidade em g.L⁻¹; pH: Potencial hidrogênionico; ES: Extrato seco em g.L⁻¹; GA: Grau alcoólico em %; AV: Acidez volátil em mg.100 mL⁻¹.

3.1.1 Acidez volátil

As concentrações de acidez volátil variaram significativamente ao longo dos meses de envelhecimento (Tabela 3). Observou-se que independente da madeira utilizada houve aumento na acidez volátil da cachaça orgânica ao longo de 12 meses de estocagem. Os maiores teores médios de acidez volátil foram observados em barris de Jatobá (117,8 mg.100 mL⁻¹) e Ipê (92,3

mg.100 mL⁻¹) os menores foram observados nos barris de Sassafrás (79,0 mg.100 mL⁻¹), porém todas as amostras apresentaram teores de acidez volátil abaixo do limite máximo estabelecido 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. A presença destes favorecem o aumento da acidez das cachaças em envelhecimento (MENDES; MORI; TRUGILHO, 2002). Os resultados do envelhecimento da cachaça orgânica armazenadas em barris de ipê, jatobá e sassafrás seguiram essas tendência e portanto concordam com os resultados encontrados pelos autores, sugerindo que também ocorreu incorporação de compostos das madeiras em todos os tratamentos.

Alcarde, Souza e Belluco (2010) avaliaram a acidez volátil em aguardente armazenada em barris de diferentes madeiras (amendoim, ararua, cabreúva, carvalho, cerejeira, grábia, ipê-roxo, jequitibá e pereira) envelhecidas por três anos, os autores observaram que independentemente da madeira com que o tonel foi construído com o decorrer do período de envelhecimento houve um aumento da acidez da bebida. Esses resultados também foram observados no presente estudo, onde independente da madeira utilizada ocorreu aumento da acidez volátil 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) de diferentes madeiras (Ipê, jatobá e sassafrás) num 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 média (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 teores respectivamente. No entanto os valores médios de acidez voláteis observados diferem dos encontrados neste estudo, porém deve-se considerar que a cachaça utilizada para o envelhecimento não foi à mesma.

Tabela 3. Médias dos teores de acidez volátil, densidade, grau alcoólico e extrato seco das cachaças orgânicas envelhecidas em barris de ipê, jatobá e sassafrás ao longo de 12 meses, com respectivas diferenças pelo teste de Scott-Knott ($p < 0,05$).

| Madeira | Mês | Acidez mg.100 mL ⁻¹ | Densidade g.L ⁻¹ | Grau alcoólico % | Extrato seco g.L ⁻¹ |
|-----------|----------|-----------------------------------|--------------------------------|---------------------|-----------------------------------|
| Ipê | Controle | 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 |
| | 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 |
| Jatobá | 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 |
| | 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 |
| Sassafrás | 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 |
| | 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 significa que não existe diferença estatística a 5% de significância pelo teste de Scott-Knott.

A legislação mantém elevado o limite máximo de acidez volátil (150,0 mg.100 mL⁻¹), visando proteger a cachaça envelhecida, cuja acidez sempre aumenta com o decorrer do período de envelhecimento. Desse modo, uma aguardente de baixa acidez inicial pode revelar seu grau

de maturação pelo aumento da acidez volátil. Isso, todavia, não desqualifica o produto no aspecto sensorial pelo conjunto agradável que forma com outros componentes (ALCARDE; SOUZA; BELLUCO, 2010).

3.1.2 Grau alcoólico

A Instrução Normativa nº 13 de 29/06/2005 no qual estabelece os padrões de qualidade para cachaça, determina que a bebida deva conter graduação alcoólica de 38% a 48% em volume (BRASIL, 2005). No experimento realizado ao final dos 12 meses de envelhecimento notou-se uma perda no volume inicial de etanol de 9,4% nos barris de jatobá, 4% nos barris de sassafrás e 2,6% nos barris de ipê.

Durante os meses de estocagem as cachaças orgânicas armazenadas em barris de jatobá e sassafrás apresentaram variações significativas no grau alcoólico (Tabela 3), estes barris obtiveram teores alcoólicos médios de 31,5% e 36,9%, respectivamente. No entanto a cachaça orgânica envelhecida em barris de ipê não variou significativamente ao longo do período de armazenamento, apresentando teor alcoólico médio de 38,3% (Figura 3), diante do exposto observou-se que as cachaças orgânicas envelhecidas em barris de jatobá e sassafrás apresentaram grau alcoólico inferior ao estabelecido pela legislação (38%) (BRASIL, 2005). Esse fato ocorre de forma muito rotineira, pois no decorrer do envelhecimento perdas de álcool são muito comuns, em virtude disso muitos produtores colocam para envelhecer cachaças com teores alcoólicos maiores. Neste experimento o que se desejou verificar era o comportamento da bebida ao longo do período de envelhecimento, portanto não se preocupou em iniciar o envelhecimento com cachaças de altos graus alcoólicos.

Os resultados obtidos para as cachaças orgânicas envelhecidas em barris de jatobá e sassafrás demonstram que a evaporação de álcool no destilado foi maior que a evaporação da água. Esse resultado concorda com os relatados por Miranda et al. (2007) no qual observou perdas de álcool ao longo do processo de envelhecimento em barris de madeira. Os autores atribuíram essa perda, principalmente as condições ambientais e ao próprio consumo do etanol nas reações de esterificação com ácidos durante o armazenamento.

No Brasil são comuns perdas 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 à perda de água é favorecida enquanto que a alta umidade favorece a perda de álcool através dos poros da madeira (NICOL; RUM, 2003).

Neste experimento, as condições de armazenamento foram às mesmas para todos os tratamentos e repetições, os barris de todas as madeiras (ipê, jatobá e sassafrás) foram confeccionados de tamanhos, geometrias, espessuras semelhantes. Possivelmente, as características peculiares com: porosidade e permeabilidade das madeiras, 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 nos barris de jatobá e sassafrás.

Variações no teor de álcool de bebidas destiladas, no decurso do envelhecimento em barris de madeira, acham-se relatados na literatura. Catão et al. (2011) estudaram o envelhecimento de cachaça em diferentes madeiras, sob as mesmas condições de processo (tamanhos dos barris e ambiente de armazenamento). Os autores observaram ao longo do período de envelhecimento acréscimos na concentração de álcool em cachaça estocada em barris de amburana, bálsamo, ipê e carvalho enquanto os barris de jatobá e jequitibá não apresentaram variações significativas no teor alcoólico ao longo do período de armazenamento. 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 nos tonéis. Observou-se ainda que as madeiras que apresentam menor densidade foram aquelas em que a aguardente sob envelhecimento sofreu maior redução de volume. Porém estes resultados não foram observados neste experimento, pois as madeiras ipê, jatobá e sassafrás apresentam valores de densidade de $0,90 \text{ g.cm}^3$, $0,76 \text{ g.cm}^3$ e $0,76 \text{ g.cm}^3$, respectivamente (Apêndice A), e os resultados apresentados apontam graus alcoólicos menores para a madeira jatobá e grau alcoólico maiores para as madeiras ipê e sassafrás, no qual apresentaram menor densidade. Esses resultados indicam que o conjunto das características intrínsecas de cada madeira e não apenas um fator isolado (densidade) exercem influencia na perda ou na retenção da fração alcoólica da durante o período de armazenamento.

3.1.3 Densidade

A densidade variou significativamente nas cachaças orgânicas envelhecidas em barris de ipê e sassafrás ao longo dos 12 meses de estocagem (Tabela 3), enquanto que a cachaça orgânica armazenada em jatobá não apresentou diferenças significativas no mesmo período avaliado.

Notou-se em todas as madeiras estudadas (ipê, jatobá, sassafrás) um aumento significativo na densidade no primeiro mês de envelhecimento, porém no decorrer dos meses

observa-se uma estabilização da densidade. Este resultado sugere que a extração dos compostos da madeira ocorrem com maior intensidade no primeiro mês de armazenamento, seguido de uma estabilização na sua extração ao longo do período de estocagem.

Segundo Chaves (2002) a densidade aumenta com o envelhecimento, em razão da redução do grau alcoólico e do enriquecimento em componentes de maior densidade extraídos da madeira. Esta observação feita pelo autor, corrobora com os resultados encontrados neste trabalho, pois a análise de correlação verificou correlação negativa entre densidade e grau alcoólico (Tabela 2).

Mori et al., (2006), estudando a utilização de eucaliptos (25 espécies), de madeiras nativas (10 espécies) e de carvalho no armazenamento da aguardente de cana de açúcar, verificaram que as densidades em todas as aguardente de cana de açúcar dos diferentes barris ficaram em torno de $0,95 \text{ g.mL}^{-1}$. Este dado é compatível aos dados, encontrados neste trabalho, pois as densidades das cachaça orgânicas envelhecidas em diferentes madeiras (ipê, jatobá e sassafrás) variaram em média de $0,94$ a $0,96 \text{ g.mL}^{-1}$.

3.1.4 Extrato seco

O teor de extrato seco na cachaça orgânica variou significativamente em todas as madeiras estudadas (ipê, jatobá e sassafrás) ao longo do período de 12 meses de envelhecimento (Tabela 3). Porém todas as amostras apresentaram teores de extrato seco abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira ($6,0 \text{ g/L}$) (BRASIL, 2005).

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 etanolise, as quais determinam denominações, como “vanila”, “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).

3.2 ANÁLISES COMPONENTES VOLÁTEIS

A análise de variância univariada (ANOVA) revela que os teores de acetaldeído, metanol e furfural não sofreram influência significativa das madeiras (ipê, jatobá e sassafrás)

utilizadas para o envelhecimento ao longo do período de estocagem (Tabela 4), no entanto os teores de ésteres, carbamato de etila e alcoóis superiores (N-propanol, isobutílico, isoamilíco) foram influenciados significativamente pela madeira utilizada na confecção dos barris ao longo do período de envelhecimento. Estes resultados sugerem que para esses componentes as espécies de madeiras utilizadas exercem influência na composição química cachaça orgânica durante o envelhecimento. Os barris utilizados durante o envelhecimento da cachaça orgânica não exerceram influência significativa nos teores de acetaldeído, ésteres, furfural e alcoóis superiores (N-propanol, isobutílico, isoamilíco). Porém influenciaram significativamente nos teores de metanol e carbamato de etila, sugerindo que além da espécie de madeira utilizada, características inerentes à matriz também influenciam na transformação da cachaça durante o envelhecimento, ou seja, os barris não são homogêneos, possivelmente devido à madeira utilizada para sua confecção pertencer a partes diferentes de uma mesma árvore ou diferentes árvores da mesma espécie botânica. Por fim o tempo de envelhecimento influenciou significativamente apenas nos teores de metanol e carbamato de etila, esses compostos são considerados contaminantes e devem ser mantidos em teores mínimos na bebida.

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, desde que o mosto sofra aeração. Outra forma de obtenção desses compostos é pela oxidação de etanol e alcoóis superiores (CARDOSO, 2006).

O método utilizado não detectou acetaldeído na cachaça orgânica não envelhecida (branco). Porém após 12 meses de envelhecimento essa concentração aumentou para todas as madeiras avaliadas (Tabela 5), e durante esse período as variações foram não significativas. A cachaça envelhecida em jatobá apresentou maiores concentração média de acetaldeído em relação à sassafrás e ipê, respectivamente, as quais não diferiram significativamente entre si. Esses valores estão abaixo de $30 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ de etanol, índice máximo permitido na legislação vigente (Brasil, 2005). O aumento dos teores de acetaldeído estão atribuídos aos processos oxidativos que ocorrem durante o envelhecimento, os resultados encontrados no experimento corroboram com os observados por Alcarde, Souza e Belluco (2010), no qual verificaram 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 a bebida durante o período de envelhecimento.

3.2.2 Estéres

Os ésteres são produzidos durante a fermentação pelas leveduras e também durante o envelhecimento pela esterificação de ácidos graxos com etanol, sendo o acetato de etila o componente majoritário deste grupo (MIRANDA; HORII; ALCARDE, 2006).

As concentrações de ésteres nas cachaças envelhecidas em barris de ipê, jatobá e sassafrás não apresentaram diferenças significativas ao longo do período de 12 meses de armazenamento (Tabela 5). A cachaça controle apresentou concentração média de ésteres totais de $19,36 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ de etanol, enquanto a cachaça orgânica armazenada durante 12 meses em barris de ipê apresentou concentração média de ésteres de $19,18 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ de etanol, os barris de jatobá e sassafrás $21,64$ e $21,65 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ de etanol, respectivamente (Tabela 4). No entanto independente da madeira utilizada para o envelhecimento da cachaça orgânica, todas apresentaram teores ésteres abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira ($200,0 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ de etanol) ao término dos 12 meses de envelhecimento (BRASIL, 2005). Desta forma podemos afirmar que ocorreram reações de esterificação entre as madeiras utilizadas e a cachaça orgânica durante o período de estocagem.

Tabela 4. Resultados das análises de variância referente ao acetaldeído, ésteres, metanol, N-propanol (alcoóis superiores), isobutílico (alcoóis superiores), isoamilíco (alcoóis superiores), furfural e carbamato de etila da cachaça orgânica envelhecida em barris de três diferentes madeiras, Ipê, jatobá e sassafrás por 12 meses.

| FV | GL | QM | | | | | | | |
|----------------|----|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------|
| | | ACET | ES | MET | NP | IB | IA | FUR | CE |
| Madeira | 2 | 4,626 ^{ns} | 4,748* | 0,716 ^{ns} | 108,62* | 192,77* | 231* | 0,086 ^{ns} | 1521* |
| Barril | 3 | 2,842 ^{ns} | 4,748 ^{ns} | 1,499* | 49,03 ^{ns} | 76,20 ^{ns} | 1558 ^{ns} | 0,034 ^{ns} | 6331** |
| Mês | 1 | 0,036 ^{ns} | 5,013 ^{ns} | 2,190** | 0,95 ^{ns} | 10,68 ^{ns} | 391 ^{ns} | 0,098 ^{ns} | 1890* |
| Resíduo | 15 | 2,811 | 3,317 | 0,352 | 24,90 | 34,81 | 738 | 0,040 | 406 |
| Medias | | 5,118 | 21,20 | 3,909 | 68,76 | 80,81 | 324,9 | 0,066 | 155,09 |

** , *e ^{ns}: valores significativos pelo teste F a 1%, 5% de probabilidade e valores não significativos, respectivamente; FV: Variáveis; GL: Graus de liberdade; QM: Quadrado médio; ACET: acetaldeído; ES: ésteres; MET: metanol; NP: N-propanol; IB: ISO-butílico; IA: ISO-amílico; FUR: furfural e CE: carbamato de etila.

Tabela 5. Evolução do acetaldeído, ésteres, metanol, N-propanol (alcoóis superiores), isobutílico (alcoóis superiores), isoamilíco (alcoóis superiores), furfural e carbamato de etila médio entre barris da cachaça orgânica branca e após o envelhecimento em barris de ipê, jatobá e sassafrás nos períodos de 6 e 12 meses de envelhecimento, com respectivas diferenças pelo teste de Scott-Knott ($p < 0,05$).

| Madeira | Mês | ACET | ES | MET | NP | IB | IA | FUR | CE |
|------------------|-----|--------|--------|-------|--------|--------|---------|-------|---------|
| Controle | 0 | ND | 19,37 | 4,22 | 58,47 | 68,21 | 272,07 | ND | 134,89 |
| Ipê | 6 | 4,93a | 20,23a | 3,69a | 67,58a | 79,13a | 315,22a | ND | 156,01a |
| | 12 | 4,61a | 19,18a | 4,78b | 65,80a | 77,76a | 314,14a | 0,367 | 167,95a |
| Jatobá | 6 | 6,53a | 22,10a | 3,48a | 71,64a | 84,02a | 337,12a | ND | 148,20a |
| | 12 | 5,81a | 21,64a | 3,83a | 76,12a | 91,26a | 376,63a | ND | 153,57a |
| Sassafrás | 6 | 4,13 a | 22,78a | 3,23a | 67,19a | 78,16a | 313,92a | ND | 156,32a |
| | 12 | 5,20 a | 21,63a | 4,28a | 66,75a | 77,93a | 308,55a | ND | 168,84a |

Cada valor corresponde à média das três repetições. A mesma letra na mesma coluna significa 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; NP: N-propanol (alcoóis superiores) mg.100 mL⁻¹ de etanol; IB: ISO-butílico (alcoóis superiores) mg.100 mL⁻¹ de etanol; IA: ISO-amilíco (alcoóis superiores) mg.100 mL⁻¹ de etanol; FUR: furfural mg.100 mL⁻¹ de etanol e CE: carbamato de etila µg.L⁻¹ de etanol ; ND: Não detectado.

3.2.3 Metanol

O metanol é um álcool indesejável na bebida devido a sua alta toxidez. 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 sempre presente na cana de açúcar, embora com baixos teores de ocorrência (PARAZZI et al. 2008).

A cachaça orgânica envelhecida em barris de ipê apresentou diferença significativa no decorrer dos 12 meses de envelhecimento, enquanto as envelhecidas nos barris de jatobá e sassafrás não apresentaram variações significativas durante a estocagem (Tabela 5). A cachaça orgânica armazenada em barris de ipê apresentou maior teor médio de metanol 4,78 mg.100 mL⁻¹ de etanol, enquanto que as cachaças envelhecidas nos barris de sassafrás e jatobá apresentaram menores teores médio de metanol 4,28 e 3,83 mg.100 mL⁻¹ de etanol, respectivamente, Todavia todas as madeiras apresentaram teores de metanol abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira (20,0 mg.100 mL⁻¹ de etanol) (BRASIL, 2005).

Apesar da cachaça orgânica envelhecida em barris de ipê apresentarem diferenças significativas durante o período de armazenamento e as cachaças orgânicas estocadas em barris de jatobá e sassafrás não apresentarem, observou-se num âmbito geral a estabilização dos teores de metanol durante o período de envelhecimento.

3.2.4 Alcoóis superiores (N-propanol, isobutílico, isoamilíco)

Os alcoóis superiores foram analisados separadamente, como n-propílico, isobutílico e isoamilíco, no entanto a soma das concentrações desses alcoóis, são chamados de alcoóis superiores e não devem ultrapassar (360,0 mg.100 mL⁻¹ de etanol) (BRASIL,2005). Os alcoóis superiores são produtos metabólicos decorrentes do crescimento das leveduras e do aproveitamento de aminoácidos como fonte de nutrientes amoniacais. Sua formação é também 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).

Considerando a média dos meses, o jatobá destacou-se com o maior valor para os teores de alcoóis superiores (518,3 mg.100 mL⁻¹ de etanol) depois as cachaças envelhecidas em ipê (459,5 mg.100 mL⁻¹ de etanol) e por último as cachaças envelhecidas em sassafrás (456,2 mg.100 mL⁻¹ de etanol). Observa-se que todas as amostras apresentaram teores de alcoóis

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 alcoóis superiores inicial.

Os fatores que contribuem para o aumento da concentração de alcoóis superiores na aguardente de cana e cachaça são as temperaturas elevada durante o processo fermentativo e o pH muito ácido. Durante o processo de envelhecimento o aumento de alcoóis superiores ocorre em virtude da redução de volume que ocorre nos barris por evaporação durante o armazenamento, já que os vapores que se desprendem são constituídos principalmente de água e álcool (DIAS; MAIA; NELSON, 1997; CARDOSO, 2006).

Desta forma no presente estudo observou um ligeiro acréscimo no teor de alcoóis superiores em função do tempo de envelhecimento, pois a cachaça não envelhecida (branco) apresentou teor médio de alcoóis superiores de 398,68 mg.100 mL⁻¹ de etanol enquanto ao término do período de envelhecimento as cachaças orgânicas apresentaram acréscimos de 15,2% nos barris de ipê, 30% nos barris de jatobá e 14,4% no barris de sassafrás. Apesar de observarmos acréscimos nos teores de alcoóis superiores, não houve diferenças significativas nos teores de n-propílico, isobutílico e isoamílico ao longo do período de envelhecimento (Tabela 5). Portanto acredita-se que esse aumento tem relação direta com o tipo de madeira utilizada, pois a cachaça inicial era a mesma em todos os tratamentos, estes fatos indicam que os teores dos elementos que compõem os alcoóis superiores praticamente não se alteram durante o envelhecimento da cachaça orgânica.

3.2.5 Furfural

Apenas as cachaças orgânicas envelhecidas em barris de ipê apresentaram no término dos 12 meses de envelhecimento quantidade detectável de furfural. Nas cachaças orgânicas envelhecidas em barris de jatobá e sassafrás o teor de furfural não foi detectado pelo método utilizado (cromatografia gasosa) (Tabela 5). A cachaça envelhecida em ipê apresentou teores médios de furfural de 0,367 mg.100 mL⁻¹ de etanol após os doze meses de envelhecimento, sendo o mesmo, inferior ao limite máximo estabelecido pela legislação 5,0 mg.100 mL⁻¹ de etanol.

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 (MASSON et al., 2007). Sendo assim, o

aumento observado na cachaça armazenada em barris de ipê pode estar relacionado à ação dos ácidos sobre as pentoses e seus polímeros como relatado por Masson et al. (2007) e as características intrínsecas da madeira e confecção dos barris, como o aquecimento da madeira durante a secagem ou tanoagem, pois acarreta pirólise parcial da celulose e da hemicelulose, aumentando a interação da bebida com os componentes da madeira, tendendo assim, a aumentar a concentração de furfural com o tempo de envelhecimento (DIAS; MAIA; NELSON, 1997).

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. Liu et al. (2011) citam que esta reação é favorecida quando se utiliza longo período de armazenamento do produto e 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. Masson (2009) menciona que este último é considerado um precursor durante e após o processo de destilação.

Por meio dos resultados obtidos, pode-se observar que as cachaças envelhecidas em barris de ipê, jatobá e sassafrás não apresentaram diferenças significativas nos teores de carbamato de etila (CE) ao longo do período de envelhecimento (Tabela 5), apesar de pouca todas as amostras apresentaram concentração acima do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira ($150,00 \mu\text{g.L}^{-1}$) (BRASIL, 2005). Durante o período de envelhecimento ocorreu acréscimos nos teores médios de carbamato de etila, cerca de 20% na cachaça armazenada em barris de ipê, 11,8% na cachaça armazenada em barris de jatobá e 20,5% cachaça armazenada em barris de sassafrás.

Anjos et al. (2011) estudaram a evolução dos teores de CE em cachaça armazenadas por 12 meses em toneis de carvalho (*Quercus* sp) e recipientes de vidro. Os autores notaram uma

tendência de estabilização na concentração do CE para a cachaça proveniente do recipiente de vidro, enquanto que para a cachaça envelhecida o aumento na concentração de CE tendeu a ser progressivo durante o período de estocagem da bebida. Este comportamento também foi observado no estudo de Madrera e Valles (2009) os quais apontaram um aumento progressivo na concentração de CE em cidras submetidas a diferentes níveis de maturação, porém Andrade Sobrinho et al. (2009) simularam o tempo de “descanso” da cachaça, como também o tempo de permanência da bebida na prateleira, antes de seu consumo, e constataram que a concentração de CE após 36 meses de estocagem da cachaça variou de -5,3 a 6,7%, sugerindo a estabilidade na concentração deste composto após a sua formação. Seguindo esta mesma tendência Nóbrega et al. (2009) observaram em 2 destilarias estudadas a concentração de CE encontrada para a cachaça branca foi maior do que para a cachaça amarelada. Isso mostra que, possivelmente, este contaminante pode ser formado, não somente quando a bebida é mantida estocada em recipientes que não são de madeira, mas também quando há a estocagem da cachaça em barris e toneis de diferentes espécies de madeiras.

Os resultados do envelhecimento da cachaça orgânica armazenadas em barris de ipê, jatobá e sassafrás seguiram essas tendências, portanto concordam com os resultados encontrados pelos autores, sugerindo que formação do CE durante o período de armazenamento da cachaça aconteça 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,

3.3 ANÁLISE SENSORIAL

De acordo Maccari, Stella e Roncato-Maccari (2007), características como aroma, sabor e cor são importantes parâmetros para a determinação da qualidade da cachaça e influem diretamente no grau de aceitabilidade do produto pelos consumidores.

A cachaça orgânica envelhecida em barris de jatobá e sassafrás não apresentaram diferenças significativas em nenhum atributo avaliado (cor, sabor, aroma e impressão global) ao longo do período de envelhecimento (Tabela 6), porém a cachaça orgânica envelhecida em barris de ipê apresentou diferenças significativas entre as notas atribuídas entre o sexto e o décimo segundo mês de envelhecimento para o parâmetro “Sabor” no teste de aceitação.

Tabela 6. Comparação por Scott-Knott ($p < 0,05$) entre as cachaças envelhecidas em seis e doze meses para cada madeira (ipê, sassafrás e jatobá) separadamente.

| Madeira | Mês | Atributos | | | | *Escore Total |
|------------------|-----------|-----------|-------|-------|------------------|---------------|
| | | Cor | Sabor | Aroma | Impressão Global | |
| Ipê | 6 | 7,00a | 5,90b | 7,06a | 6,58a | 26,54a |
| | 12 | 6,61a | 6,90a | 6,63a | 6,90a | 27,04a |
| Jatobá | 6 | 7,35a | 6,02a | 6,20a | 6,62a | 26,19a |
| | 12 | 7,24a | 6,63a | 6,84a | 6,84a | 27,55a |
| Sassafrás | 6 | 7,41a | 6,14a | 6,50a | 6,21a | 26,26a |
| | 12 | 6,90a | 5,77a | 6,87a | 6,58a | 26,12a |

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

Cada valor corresponde à média das notas atribuídas pelos 60 provadores.

*Escore Total: soma das médias de cada atributo (cor, sabor, aroma e impressão global).

Em relação à cor, a cachaça orgânica envelhecida em barris de sassafrás durante seis meses recebeu o melhor escore, seguido das armazenadas em barris de jatobá durante seis meses e por último as armazenadas em barris de ipê durante seis meses.

Em relação ao sabor a cachaça orgânica envelhecida em barris de ipê durante 12 meses recebeu o melhor escore, seguido das armazenadas em barris de jatobá durante 12 meses e nas armazenadas em barris de sassafrás durante seis meses.

Em relação ao aroma, a cachaça orgânica envelhecida em barris de ipê recebeu o melhor escore armazenada durante seis meses, seguido das armazenadas em barris de sassafrás durante 12 meses e por ultimo nas armazenadas em barris de jatobá durante 12 meses.

Em relação à impressão global a cachaça orgânica envelhecida em barris de ipê recebeu o melhor escore armazenada durante 12 meses, seguido das armazenadas em barris de jatobá durante 12 meses e nas armazenadas em barris de jatobá durante 12 meses.

Apesar de não haver diferenças significativas entre os escores totais de todas as madeiras estudadas, numericamente a cachaça orgânica envelhecida em barris de jatobá armazenada durante 12 meses foi à preferida com maior escore total, seguida da envelhecida em barris de ipê durante 12 meses e por ultimo a envelhecida em barris de sassafrás durante seis meses.

Abreu-Lima, Maia e Oliveira (2005) avaliaram o impacto sensorial da adição de extratos de madeira (amburana, bálsamo, carvalho brasileiro, carvalho europeu, ipê amarelo ipê roxo, jequitibá rosa e louro-canela) à cachaça, a avaliação ocorreu através de teste de aceitação com

escala hedônica não estruturada de 9 pontos. Os autores observaram que 100% das amostras apresentaram para o atributo “cor” notas médias superiores a 5,0 (faixa de aprovação), para o atributo “aroma” 91,7% apresentaram notas médias superiores a 5,0 (faixa de aprovação) e 33% e 50% apresentaram notas médias superiores a 5,0 (faixa de aprovação) para os atributos sabor e impressão global respectivamente. Neste presente estudo independente da madeira utilizada e o tempo de envelhecimento da cachaça orgânica, todas as notas médias atribuídas ao teste de aceitação são superiores a 5,0 (faixa de aprovação) para os atributos sensoriais (cor, sabor, aroma e impressão global) caracterizando que todas as madeiras foram aceitas, independente do seu período de envelhecimento.

Resultados diferentes foram encontrados por Cardelo e Faria (2000) que notaram correlação linear positiva significativa entre o tempo de envelhecimento e a aceitação com relação a todas as características sensoriais avaliadas, e de acordo com os resultados por eles obtidos, houve um aumento de 86% na aceitação em relação ao aroma, 87% em relação ao sabor, 86,3% em relação à impressão global e 87,6% em relação à cor, para cachaças com maiores períodos de envelhecimento. Resultados semelhantes foram encontrados por Cardelo e Faria (1997).

O que pode ter conduzido aos diferentes resultados neste trabalho, possivelmente foram os perfis dos provadores. Pois apenas 8,3% declaram consumir com muita frequência cachaça, 15% declaram consumir frequentemente. Em contrapartida 36,6% declaram consumir às vezes, 30% declaram consumir raramente cachaça e 10% declaram nunca consumir este produto. Portanto os provadores recrutados não possuíam sensibilidade para avaliar as amostras, desta forma não souberam perceber as diferenças sensoriais em entre as bebidas avaliadas.

4. CONCLUSÃO

Ao final do período de envelhecimento foi possível concluir que:

Nas madeiras avaliadas o processo de envelhecimento provocou aumento nos teores de acidez volátil, pH, densidade, extrato seco, acetaldeído, alcoóis superiores e carbamato de etila.

As diferentes madeiras estudadas provocaram durante o envelhecimento redução no grau alcoólico da bebida

O armazenamento da cachaça orgânica em barris de ipê, jatobá e sassafrás durante 12 meses não alteraram os teores de éteres, metanol e furfural da bebida.

Para à análise sensorial em relação as cachaças orgânicas armazenadas em barris de ipê e jatobá entre os atributos avaliados a cachaça armazenada durante 12 meses obteve para ambas o maior escore geral. Para o sassafrás a cachaça armazenada durante seis meses foi a que obteve maior escore geral.

REFERÊNCIAS

- ABREU-LIMA, T. L.; MAIA, A. B. A.; OLIVEIRA, E. S. Efeitos sensoriais da adição de extratos de diferentes madeiras à cachaça. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 23, n. 2, p. 347-360, 2005.
- 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, n.1, p. 226-232, 2010.
- ANDRADE-SOBRINHO, L. G.; CAPPELINI, L. T. D.; SILVA, A. A.; GALINARO, C. A.; BUCHVISER, S. F., CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. Teores de carbamato de etila em aguardentes de cana e mandioca. Parte II. **Química Nova**, São Paulo, v.32, n. 1, p. 116-119, 2009.
- ANJOS, J. P.; CARDOSO, M. G.; SACZK, A. A.; ZACARONI, L.M.; SANTIAGO, W.D. Identificação do carbamato de etila durante o armazenamento da cachaça em tonel de carvalho (*Quercus* sp) e recipiente de vidro. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 5, p. 874-878, 2011.
- AQUINO, F. W. B.; NASCIMENTO, R. F.; RODRIGUES, S.; CASEMIRO, A. R. S. Determinação de marcadores de envelhecimento em cachaça. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n.1, p. 145-149, 2006.
- BARBOZA, R. A. B.; MENEGHIN, M. C.; SANTOS, V. R.; FONSECA, S. A.; FARIA, J. B. Efeito do envelhecimento na qualidade da cachaça produzida por pequenos produtores. **Revista Ciência Extensão**, São Paulo v. 6, n. 2, p.46, 2010.
- BARCELOS, L. V. F.; CARDOSO, M. G.; VILELA, F. J.; ANJOS, J. P. Teores de carbamato de etila e outros componentes secundários em diferentes cachaças produzidas em três regiões do Estado de Minas Gerais: zona da mata, sul de minas e vale do Jequitinhonha. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n.4, p.1009-1011, 2007.
- BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e do Abastecimento. Decreto nº 2314, de 4 de setembro de 1997 que regulamenta a Lei 8918 de 14 de julho de 1994. 1997. Disponível em:http://www.agricultura.gov.br/pls/portal/docs/page/mapa/legislacao/publicacoes_dou/publicações_dou_2005/publicacoes_dou_junho_2005/do1_2005_06_30-mapa_mapa.pdf. Acesso em: 02 mar. de 2014
- BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e do Abastecimento. **Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005**. Regulamento Técnico para Fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade para Aguardente de Cana e para Cachaça. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 12 Jun.2014.
- BRUNO, S. N. F.; VAITSMAN, D. S.; KUNIGAMI, C. N.; BRASIL, M. G. Influence of the distillation processes from Rio de Janeiro in the ethyl carbamate formation in Brazilian sugar cane spirits **Food Chemistry**, London, v. 104, n. 1, p. 1356-1345, 2007.
- CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B. Análise da aceitação de aguardentes de cana por testes afetivos e mapa de preferência interno. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.20, n.1, p. 32-36. 2000.

CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B. Análise tempo-intensidade de características sensoriais de aguardente de cana durante o envelhecimento em tonel de carvalho. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, São Paulo, v. 33, n. 1, p. 2734, 1999.

CARDELLO, H.M.A.B., FARIA, J.B. Modificações físico-químicas e sensoriais da aguardente de cana durante o envelhecimento em tonel de carvalho (*Quercus alba* L.). **Bol. CEPPA**. Curitiba, v. 15, n. 2, p. 87-100. 1997.

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

CATÃO, C. G.; PAES, J. B.; GOMES, J. P.; ARAÚJO, G. T. Qualidade da madeira de cinco espécies florestais para o envelhecimento de cachaça. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.15, n.7, p.741-747, 2011.

CHAVES, J.B.P. **Cachaça: produção artesanal de qualidade**. 2. ed. Viçosa: CPT, v.1, p 78-114, 2002.

DIAS, S. M. B. C.; MAIA, A. B. R. A.; NELSON, D. L. Utilização de madeiras nativas no envelhecimento da cachaça de alambique. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 23, n. 217, p. 46-51, 2002.

DIAS, S.; MAIA, A.; NELSON, D. Efeito de diferentes madeiras sobre a composição da aguardente de cana envelhecida. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, p. 331-334, 1998.

FARIA, J. B.; CARDELLO, H. M. A. B.; BOSCOLO, M.; ISIQUE, W. D.; ODELLO, L.; FRANCO, D. W. Evaluation of Brazilian woods as an alternative to oak for cachaça aging: sensory evaluation. In: BRYCE, J. H.; STEWART, G. G. (Ed.). *Distilled spirits: tradition and innovation*. **The Cromwell Press: Trowbridge**, Chapter 32, p. 229-232. 2003.

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, 1992. p. 54-98.

LIU, Y. P.; DONG, B.; QIN, Z. S.; YANG, N. J.; LU, Y.; YANG, L. X.; CHANG, F. Q.; WU, Y. N. Ethyl carbamate levels in wine and spirits from markets in Hebei Province, China. **Food additives contaminants**, London, v. 4, n. 1, p. 1-5, 2011.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. Ed. 4, São Paulo: Nova Odessa. Instituto Plantarum, 2002. vol.1.

MACHADO, A. M. R. **Carbamato de etila, acroleína e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos: caracterização e quantificação em cachaças provenientes de cana-de-açúcar com adubação nitrogenada e acondicionadas em vidros e “bombonas” de PEAD**. 2010. 269 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

MACCARI, J. A.; STELLA, F. M.; RONCATO-MACCARI, L. D. B. Uso de extratos comerciais de carvalho para produção de aguardente, **Revista Academia e Negócios - ACAD**, Curitiba, v. 5, n. 1, p. 11-18, 2007.

MADRERA, R. R.; VALLES, B. S.; Determination of ethyl carbamate in cider spirits by HPLC-FLD, **Food Control**, London, v.20, n.2, p 139-143, 2009.

MASSON, J. **Determinação dos teores de carbamato de etila e de acroleína em aguardentes de cana produzidas em Minas Gerais**. 2009. 95 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos)– Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

MASSON, J.; CARDOSO, M. G.; VILELA, F. J.; PIMENTEL, F. A.; MORAIS, A. R.; ANJOS, J. P. 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.

MENDES, L. M.; MORI, F. A.; TRUGILHO, P. F. Potencial da madeira de agregar valor à cachaça de alambique. **Informe agropecuário**, Belo Horizonte, v. 23, n. 217, p. 52-58, 2002.

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**, Campinas, v. 26, n. 4, p. 772-778, 2006.

MIRANDA, M. B.; MARTINS, N. G. S.; BELLUCO, A. E. S.; HORII, J.; ALCARDE, A. R. Qualidade química de cachaças e de aguardentes brasileiras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 4, 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.

NICOL, D. A.; RUM. In.: Lea, A. G. H.; Piggott, J. R. (ed.) **Fermented beverage productions**. 2. ed. New York: Klumer Academic/Plenum Publishers, Cap.12, 2003. p.263-287.

NÓBREGA, I. C. C.; PEREIRA, J. A. P.; PAIVA, J. E.; LACHENMEIER, D. W. Ethyl carbamate in pot still cachaças (Brazilian sugar cane spirits): influence of distillation and storage conditions. **Food Chemistry**, London, v.117, n.4, p.693-697, 2009.

NONATO, E. A.; CARAZZA F.; SILVA F.C.; CARVALHO C.R.; de L. CARDEAL, Z. A headspace solid-phase microextraction method for the determination of some secondary compounds of Brazilian sugar cane spirits by gas chromatography. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, London., v. 49, n. 1, p. 3533-3539, 2001.

PEREIRA, J. A. P. **Níveis de carbamato de etila nas cachaças pernambucanas e suas tecnologias de produção**. 2010. 80 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2010.

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

PIGGOTT, J. R.; SHARP, R. C.; DUNCAN, R. E. B. **The science and thecnology of whiskies**. Ed. by J. R. Piggott. New York: Longman Sccientific & Technical, 1989. p.410.

POLASTRO, L. R.; BOSO, L. M.; ANDRADE-SOBRINHO, L. G.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Compostos nitrogenados em bebidas destiladas: cachaça e tiquira, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 21, n.1, p. 71-78. 2001

SERAFIM, F. A. T.; SILVA, A. A.; GALINARO, C. A.; FRANCO, D. W. Comparação do perfil químico entre cachaças de um mesmo vinho destiladas em alambiques e em colunas. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1412-1416, 2012.

STELLA, F. M. **Efeito da filtração com resinas iônicas sobre a qualidade da cachaça**. 98 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná), Curitiba, 2010.

STONE, H.; SIDEL, J. Sensory evaluation practices. New York: **Academic Press**, 338 p. 1993.

VIANA, L. F. **Características físico-químicas e sensoriais de aguardente de cana-de-açúcar submetida à diferentes condições de envelhecimento**. 2007. 121p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Universidade Federal de Góias, Goiânia, 2007.

ZACARONI, L. M.; CARDOSO, M. G.; SACZK, A. A.; SANTIAGO, W. D.; ANJOS, J. P.; MASSON, J.; DUARTE, F. C.; NELSON, D. L.. Caracterização e quantificação de contaminantes em aguardentes de cana. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 2, p. 320-324, 2011.

CAPÍTULO 3

ARTIGO 2

EVOLUÇÃO DO TEOR DE COMPOSTOS FENÓLICOS, ATIVIDADE ANTIOXIDANTE E COR EM CACHAÇA ORGÂNICA ENVELHECIDA EM BARRIS DE DIFERENTES MADEIRAS

RESUMO

A cachaça é atualmente um dos setores agroindustriais que mais cresce no país, sendo a bebida considerada símbolo da nacionalidade brasileira, apreciada pelo seu sabor e aroma característicos, os atributos intrínsecos da cachaça são formados durante o processo de fermentação, destilação e envelhecimento. O envelhecimento é utilizado como alternativa para agregar valor ao produto, pois durante o período de estocagem em barris de madeira, ocorrem diversas reações químicas que proporcionam a incorporação de compostos fenólicos provenientes da madeira, com características multifuncionais como potentes agentes antioxidantes, antibacteriano além de proporcionar a intensificação da cor bebida. Diante do exposto, o objetivo do trabalho foi estudar a evolução dos teores de compostos fenólicos totais, avaliar sua atividade antioxidante e alterações provocadas na cor em cachaças orgânicas envelhecidas em diferentes madeiras (ipê, jatobá e sassafrás) durante doze meses de envelhecimento. Foram realizadas mensalmente análises de compostos fenólicos totais, atividade antioxidante e cor, em todas as madeiras estudadas. As cachaças envelhecidas em barris de jatobá apresentaram maiores teores de compostos fenólicos e atividade antioxidante, (277,3 mg EAG.100 g⁻¹ e -7,749 mg.L⁻¹) seguido dos barris de sassafrás (83,8 mg EAG.100 g⁻¹ e -0,299 mg.L⁻¹) e ipê (67,6 mg EAG.100 g⁻¹ e 4,180 mg.L⁻¹) respectivamente. As variáveis colorimétricas (luminosidade, croma métrica e ângulo de tonalidade) foram influenciadas significativamente pelas espécies de madeiras utilizadas (ipê, jatobá, e sassafrás), pelos barris e pelo período de envelhecimento. As cachaças orgânicas envelhecidas em barris de jatobá apresentaram maior intensidade de coloração ao término do período de envelhecimento.

Palavra-chave: Atividade antioxidante, compostos fenólicos, cor e cachaça orgânica.

ABSTRACT

Sugarcane spirit is currently one of the fastest growing agro-industrial sectors in the country, with the drink considered a symbol of Brazilian nationality, appreciated for its characteristic taste and aroma, the intrinsic attributes of organic sugarcane spirit are formed during the process of fermentation, distillation and aging. Aging is used as an alternative to add value to the product, as during storage in wooden barrels, several chemical reactions occur that provide for incorporation of phenol compounds from wood, with multifunctional characteristics as potent antioxidants, antibacterial agents besides providing intensification of color drink. Given the above, the objective was to study the evolution of the levels of phenolic compounds, to evaluate its antioxidant activity and color changes in organic sugarcane spirit aged in different woods (ipê, jatobá and sassafrás) for twelve months of aging. Analyzes of total phenolic compounds, antioxidant activity and color were collected monthly in all studied woods. The organic sugarcane spirit aged in barrels jatobá showed higher levels of phenolic compounds and antioxidant activity (277.3 mg g⁻¹ and EAG.100 -7.749 mg l⁻¹) followed by sassafrás barrels (83.8 mg EAG.100 g⁻¹ and -0.299 mg.L⁻¹) and ipê (67.6 mg EAG.100 g⁻¹ and 4,180 mg l⁻¹), respectively. The colorimetric variables evaluated as brightness, chroma and metric hue angle, suffer significant influences on the species of wood used (ipê, jatobá, and sassafrás), the barrels and the aging period.

Keyword: Antioxidant activity, phenolic compounds, color and organic sugarcane spirit

1. INTRODUÇÃO

O envelhecimento em barris de madeira é uma das etapas mais importantes do processo de obtenção de cachaça envelhecida dos tipos *premium* e *extra premium* (BRASIL, 2005). As reações que ocorrem durante o envelhecimento favorecem a formação de compostos que influenciam a cor, o odor e o sabor das bebidas destiladas (MENDES; MORI; TRUGILHO, 2002).

Estudos realizados com destilados de alta qualidade apontam o envelhecimento como essencial para que tais bebidas atinjam esta condição, devido a numerosas alterações no perfil dos congêneres ocorridos ao longo deste período. Os congêneres que propiciam melhoria nos aspectos sensoriais englobam ácidos, aldeídos, taninos entre outros compostos, e são normalmente designados como compostos fenólicos de baixo peso molecular (BOZHINOV, 1994; MANGAS; RODRIGUEZ; MORENO, 1996). Alguns destes compostos são adotados como “Marcadores” ou “Padrões de Envelhecimento”, pois através do acompanhamento nas modificações qualitativas e quantitativas dos mesmos é possível estimar o tempo de envelhecimento de destilados (LO COCO et al.1995; MANGAS; RODRIGUEZ; MORENO, 1996; JAGANATHAN; DUGAR, 1999), uma vez que a formação da maioria destes compostos se baseia na degradação da lignina pela etanólise oxidativa, em presença de oxigênio molecular durante a estocagem da bebida em barris. Geralmente, a vanilina e o coniferaldeído são obtidos, em maior quantidade, da lignina oriunda de madeiras macias, enquanto siringaldeído e sinapaldeído resultam de ligninas de madeiras duras (PIGGOT; CONNER, 2003).

Recentemente, Goldberg et al. (1999) abordaram um importante aspecto dos constituintes fenólicos de baixo peso molecular presentes em bebidas envelhecidas, ressaltando as atividades antioxidantes, sequestradora de radicais livres, anticarcinogênicas, anti-inflamatórias. Os antioxidantes são compostos que podem retardar ou inibir a oxidação de diversos substratos, de moléculas simples a polímeros e biosistemas complexos, evitando o início ou propagação das reações em cadeia no processo de oxidação (ÂNGELO; JORGE, 2007).

A atividade antioxidante dos compostos fenólicos depende da sua estrutura química, concentração e estado de oxidação, que são determinados principalmente pelas condições de envelhecimento, incluindo as características do barril, como a espécie botânica, pré-tratamento do barril, tamanho e condições ambientais de armazenamento (CANAS et al., 2008; BELCHIOR et al., 2003; ALAÑÓN et al. 2011a).

Diante da rica flora brasileira, estudos têm sido realizados com o objetivo de utilizar madeiras nativas para o envelhecimento da cachaça, caracterizando e quantificando os fenólicos presentes e suas respectivas atividades antioxidantes, buscando madeiras que tenham similaridade em todos os aspectos com as madeiras tradicionalmente utilizadas como o carvalho.

Considerando o exposto, este trabalho teve como objetivo conhecer as principais alterações nos teores de compostos fenólicos totais, atividade antioxidante e alterações na cor da cachaça orgânica envelhecida em barris de Ipê amarelo (*Tabebuia* sp.), Jabotá (*Hymenaea* sp.) e Sassafrás (*Ocotea* sp.) durante doze meses de armazenamento.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A matéria-prima utilizada foi cachaça não envelhecida produzida por sistema orgânico, destilada em alambiques de cobre proveniente da empresa Alambique Cambéba sediada na cidade de Alexânia-GO, a cachaça utilizada neste experimento corresponde a fração coração do processo de destilação. Os tratamentos basearam-se no envelhecimento da cachaça em barris de Ipê, Jatobá e Sassafrás durante 12 meses. Adotou-se o delineamento inteiramente casualizado com três tratamentos e quatro repetições constituídos por barris da mesma espécie botânica.

Os barris continham volume de 20 litros. Os detalhes sobre as dimensões dos barris e dos galões encontram-se no Anexo A (VIANA, 2007). As características físico-químicas das madeiras utilizadas no experimento encontram-se no Anexo B (MORI et al., 2006; LORENZI, 2002).

O experimento foi realizado, nas dependências da Escola de Agronomia da Universidade Federal de Goiás, durante 12 meses, entre os meses de dezembro de 2012 e janeiro de 2014. A cachaça sem envelhecimento possuía 41% de álcool, o envelhecimento foi realizado em sala climatizada, sob temperatura controlada (21 ± 5 °C) e umidade relativa de 65 ± 10 °C, protegido de luz solar e vibrações. Mensalmente as amostras foram coletadas e acondicionadas em frascos de vidro âmbar e encaminhadas para análises. Foram realizadas análises de compostos fenólicos totais, atividade antioxidante e cor.

2.1 COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS

A quantificação dos compostos fenólicos totais das amostras foi realizada segundo o método de *Folin - Ciocalteu*, este método baseia-se na redução dos ácidos fosfomolídico e fosfotúngstico pelos compostos fenólicos das amostras com desenvolvimento de uma coloração azul em solução alcalina, cuja a intensidade aumenta a 760 nm (SINGLETON, 1995).

Para realizar a análise foi adicionado 2,5 mL de solução de Folin Ciocalteu a 10% e 2 mL de uma solução de carbonato de sódio a 7,5% e 0,5 mL de cada amostra em tubos de ensaio. A mistura foi mantida em repouso durante 2h. A leitura das amostras foi realizada num espectrofotômetro marca Ultrospec 2000, modelo SP-220, sendo o branco uma mistura de álcool etílico, reagente de Folin-Ciocalteu e Carbonato de Sódio nas mesmas proporções usadas para as amostras. A quantidade de fenóis totais de cada amostra de cachaça foi quantificada por meio de realização de uma curva padrão preparada com ácido gálico. Para a

sua preparação seguiu-se o mesmo procedimento apenas substituindo a amostra por diferentes concentrações de ácido gálico, variando de 50 mg.L⁻¹ até 400 mg.L⁻¹. Desta forma, os compostos fenólicos totais das amostras foram expressos em equivalentes de ácido gálico (GAE) e as análises realizadas em triplicata.

2.2 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

A atividade antioxidante da cachaça foi determinada pelo efeito bloqueador dos radicais livres (DPPH). O método avalia o poder redutor pela metodologia do DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil), primeiramente foram preparado extratos com diferentes concentrações de cachaça, estes foram obtidos por medição dos volumes de 0,5 mL, 1 mL, 2 mL, 3 mL, 3,5 mL e 4 mL de cachaça e completado seu volume final com água destilada até 4 mL. Após a obtenção dos extratos foram retirados 0,4 mL e estas adicionadas em tubos de ensaio e juntamente com 3,6 mL do reagente DPPH 0,06 mM. Os tubos de ensaio foram agitados vigorosamente, posteriormente a solução ficou repousando por 60 minutos no escuro. Ao fim deste tempo mediu-se a absorbância das soluções a 517 nm. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

O efeito bloqueador do DPPH foi calculado pela percentagem de descoloração do DPPH usando a seguinte equação:

$$\% \text{ Efeito bloqueador} = [(A_{\text{DPPH}} - A_s)/A_{\text{DPPH}}] \times 100$$

Sendo:

A_s = Absorbância da solução de cachaça da amostra;

A_{DPPH} = Absorbância da solução de DPPH.

Cálculo do IC₅₀

Para o cálculo do IC₅₀ utilizou-se a metodologia descrita por Santos et al. (2011) com adaptações, a concentração efetiva 50% expressa a concentração mínima de antioxidante necessária para reduzir em 50% a concentração inicial de DPPH. A partir das absorbâncias obtidas das diferentes diluições dos extratos (0,5 mL, 1 mL, 2 mL, 3 mL, 3,5 mL e 4 mL), plotou-se a % de redução do DPPH no eixo Y e a concentração dos extratos (mg.mL⁻¹) no eixo X, e determinou-se a equação da reta.

$$Y = -ax + b$$

Onde:

y = % redução do DPPH

x = IC₅₀ (mg/mL)

Para calcular o IC₅₀ utilizou-se a equação da reta, substituindo o valor de y por 50 para obter a concentração da amostra com capacidade de reduzir 50% do DPPH. Os extratos com menores valores de IC₅₀ possuem maior atividade antioxidante.

2.3 COR

Para verificar as alterações ocorridas na cor no decorrer dos 12 meses de pesquisa, analisaram-se em triplicata as cachaças através dos parâmetros L*a*b* ou CIELab, onde L* representa a luminosidade, expressa em percentagem (de 0 para o preto a 100 para o branco), a* e b* são duas gamas de cor que vão respectivamente do verde ao vermelho e do azul ao amarelo com valores que vão de -120 a +120. A partir dos valores de L (luminosidade), a (verde -/vermelho +) e b (azul -/amarelo +), foram determinados os valores de: croma métrica (c) e o ângulo de tonalidade (h). As análises foram realizadas em espectrofotômetro de cor ColorQuest II / Hunter Lab. O aparelho foi ajustado em refletância, com especular incluída, utilizando-se padrão branco n° C6299 de 03/96 e amostra em cubeta de vidro limpo de 10 mm de caminho ótico, com campo de análise de 1 polegada.

Os resultados obtidos no experimento foram avaliados por meio da análise de variância univariada (ANOVA) e para o teste de médias utilizou-se o teste de Scott-Knott para isso utilizou-se os aplicativos EXCEL e software R (R Development Core Team, 2013). Os gráficos foram plotados a partir das médias obtidas nas repetições para cada parâmetro avaliado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS

A partir da análise de variância univariada (ANOVA) (Tabela 1) observa-se que há diferenças significativas entre as cachaças envelhecidas em barris de ipê, jatobá e sassafrás. O tipo de madeira, os barris e o tempo de envelhecimento influenciaram significativamente no teor de compostos fenólicos totais ao longo do período de envelhecimento.

Tabela 1. Resultados das análises de variância referente aos compostos fenólicos totais da cachaça orgânica envelhecida em barris de três diferentes madeiras, Ipê, jatobá e sassafrás por 12 meses.

| FV | GL | QM | F | p-valor |
|----------------|-----------|-----------|-----------|----------------|
| Madeira | 2 | 311653 | 411.444** | <0,01 |
| Barril | 3 | 2994 | 3.953* | <0,05 |
| Mês | 11 | 10764 | 14.211** | <0,01 |
| Resíduo | 115 | 757 | | |

** e * valores significativos pelo teste F a 1%, 5% de probabilidade e valores não significativos, respectivamente.

Estes resultados demonstram que cada espécie de madeira e o tempo de envelhecimento provocam alterações na composição química da bebida e que os barris utilizados no experimento não são homogêneos. Segundo Miranda; Horii e Alcarde (2006), a presença de compostos fenólicos na bebida pode se relacionar com a posição da madeira (próximo da casca, medula, topo ou base) utilizada na confecção dos barris, assim como a idade da árvore para obtenção da madeira. Isso se deve à complexidade química da madeira empregada no processo de envelhecimento, que é formada por materiais de parede celular (celulose, polioses e lignina) e por extrativos (compostos fenólicos, esteroides, terpenos).

Os Compostos fenólicos advêm principalmente da degradação dos taninos condensados, que perfazem, aproximadamente, a metade da matéria seca da casca de muitas árvores. Na madeira, esses taninos constituem a segunda fonte de polifenóis, perdendo apenas para a lignina (QUEIROZ;MORAIS; NASCIMENTO, 2002). Os compostos fenólicos são substâncias responsáveis pela adstringência e amargor nas bebidas, são extraídos dos tonéis e gradativamente são hidrolisados durante o processo de maturação, formando ácido gálico e

elágico ou dímeros e oligômeros originados desses ácidos (SCALBERT; LAPIERRE; MOUTOUNETS, 1993).

Os teores de compostos fenólicos totais apresentaram diferenças significativas para todas as madeiras avaliadas ao longo dos 12 meses de envelhecimento (Figura 1).

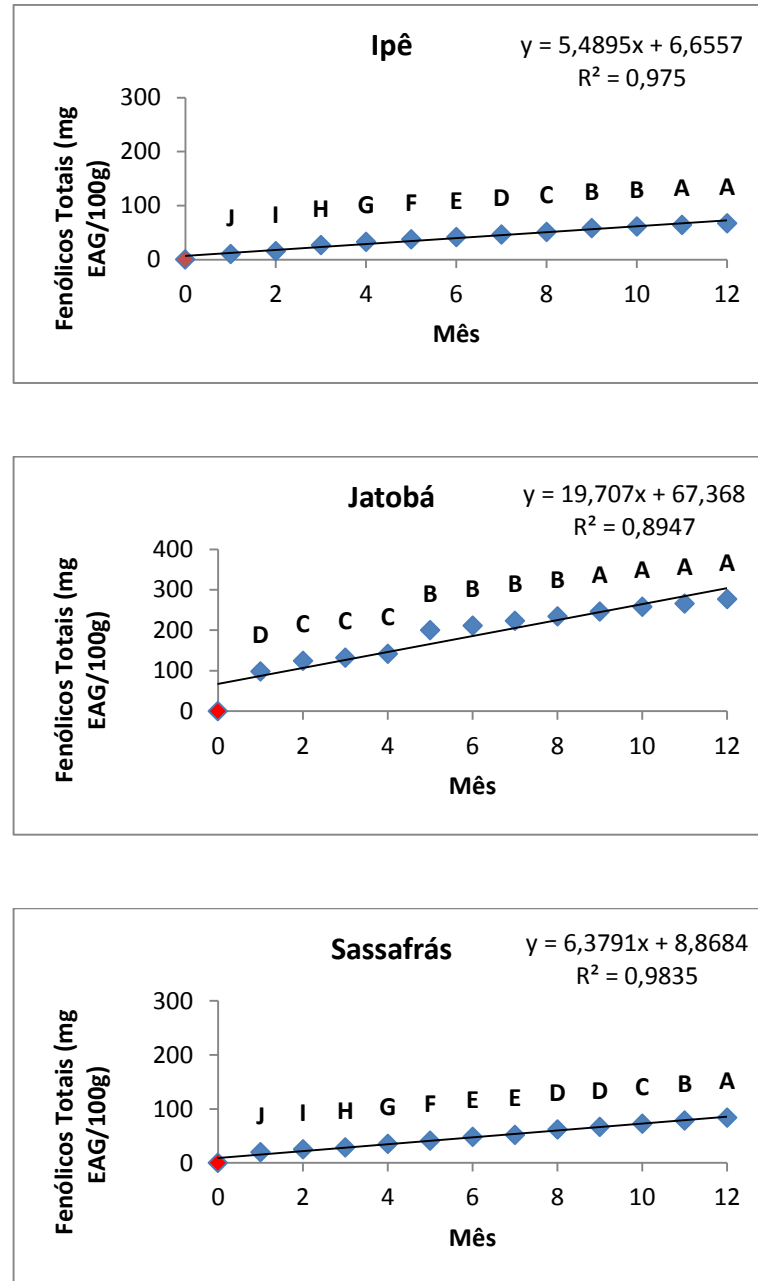


Figura 1. Evolução do teor de compostos fenólicos totais médios entre barris da cachaça orgânica branca (vermelho) e após o envelhecimento (azul) em barris de ipê, jatobá e sassafrás ao longo de 12 meses de envelhecimento, com respectivas diferenças pelo teste de Scott-Knott ($p < 0,05$).

A cachaça envelhecida na madeira jatobá apresentou maiores teores médios de compostos fenólicos totais, seguida da madeira sassafrás e ipê (Figura 1). As variações nos

resultados obtidos são reflexos das características intrínsecas de cada madeira, pois cada espécie de madeira possui quantidade e tipos diferentes de compostos fenólicos, os mais encontrados são: ácido elágico, sinapaldeído, seringaldeído, coniferaldeído, vanilina, ácido vanílico, ácido serínico, catequina, epicatequina, cumarina, mirecetina, escopoletína, quercetina, trans-resveratrol e eugenol. No entanto a quantidade e presença destes dependem da espécie botânica utilizada na confecção dos barris (SILVA et al., 2012).

Desta forma no presente estudo observou-se um acréscimo no teor de compostos fenólicos em função do tempo de envelhecimento, pois a cachaça não envelhecida (branco) apresentou ausência de compostos fenólicos em sua composição, enquanto ao término do período de envelhecimento as cachaças orgânicas apresentaram acréscimos de 67,6% nos barris de ipê, 277,3% nos barris de jatobá e 83,8% nos barris de sassafrás nos teores de compostos fenólicos.

As modificações na composição fenólica da cachaça durante o período de envelhecimento vêm sendo objeto de estudo de vários autores como Parazzi et al. (2008) que estudaram os compostos químicos da aguardente de cana de açúcar envelhecida em tonéis de carvalho (*Quercus* sp.), os autores observaram que ocorreram aumentos próximos a 45% nos teores dos compostos fenólicos em função do tempo, nas aguardentes armazenadas em barris de madeira, porém nas aguardentes armazenadas em recipientes de vidro não houve incorporação desses compostos ao longo do período de envelhecimento. Esse comportamento também foi observado por Dias, Maia e Nelson (1998), Aquino et al. (2006) e Cardoso et al. (2008). O aumento no teor de compostos fenólicos ocorre devido a incorporação progressiva de compostos provenientes da madeira à bebida, tornando-a amarelada e de paladar mais suave, atenuando a sensação desidratante do álcool presente (MENDES; MORI; TRUGILHO, 2002). Os resultados do envelhecimento da cachaça orgânica armazenadas em barris de ipê, jatobá e sassafrás durante 12 meses seguiram essa tendência, portanto concordam com os resultados encontrados pelos autores, sugerindo que também ocorreu incorporação de compostos das madeiras em todos os tratamentos, acarretando no aumento do teor de compostos fenólicos da bebida.

3.2 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

A análise de variância (Tabela 2) demonstra que há diferenças significativas entre as cachaças envelhecidas em barris de ipê, jatobá e sassafrás. O tipo de madeira e o tempo de envelhecimento influenciaram significativamente na capacidade antioxidante da bebida ao longo do período de envelhecimento.

Tabela 2. Resultados das análises de variância referente a capacidade antioxidante IC₅₀ da cachaça orgânica envelhecida em barris de três diferentes madeiras, Ipê, jatobá e sassafrás por 12 meses.

| FV | GL | QM | F | p-valor |
|----------------|-----------|-----------|----------|----------------|
| Madeira | 2 | 219,63 | 60,00** | <0,01 |
| Mês | 11 | 22,63 | 6,18** | <0,01 |
| Resíduo | 22 | 3,66 | | |

** e * valores significativos pelo teste F a 1%, 5% de probabilidade e valores não significativos, respectivamente.

Os extratos com menores valores de IC₅₀ apresentam um maior potencial antioxidante, portanto analisando os dados referentes à potencial antioxidante expressos na Tabela 3, pode-se observar que a maior atividade antioxidante foi observada na cachaça envelhecida em jatobá (-7,749 mg.L⁻¹) seguida do sassafrás (-0,299 mg.L⁻¹) e por último ipê (4,180 mg.L⁻¹). Observou-se ainda que o coeficiente angular foi positivo para todos os tratamentos, a inclinação da reta foi crescente, ou seja, o potencial antioxidante aumentou à medida que as reações se desenvolveram ao longo dos doze meses de envelhecimento, os R² encontrados nos tratamentos variaram para os barris de ipê entre 0,9329% a 0,9806%, para os barris de jatobá 0,9428% a 0,9953% e para os barris de sassafrás 0,9702% a 0,9848%, como os valores calculados para o R² foram próximos de a um, significa que o grau de ajuste das retas ao ponto pode ser considerado bom, pois conforme calculado para este estudo a variável (x) explica aproximadamente 95% a variável (y). (TRYOLA, 2008).

Tabela 3. Equações usadas para calcular IC₅₀ da atividade antioxidante e resultados médios da capacidade antioxidante IC₅₀ da cachaça orgânica envelhecida em barris de três diferentes madeiras, Ipê, jatobá e sassafrás por 12 meses.

| Madeira | Mês | Equação da reta | R² | * IC₅₀ (mg/L) |
|------------------|------------|------------------------|----------------------|---------------------------------|
| Ipê | 1 | $y = 5,0221x + 4,4332$ | 0,9329 | 9,073 |
| | 2 | $y = 5,9048x + 4,9968$ | 0,952 | 7,621 |
| | 3 | $y = 6,4637x + 5,5475$ | 0,9439 | 6,877 |
| | 4 | $y = 6,7466x + 4,5721$ | 0,9806 | 6,733 |
| | 5 | $y = 6,4892x + 5,8268$ | 0,9783 | 6,807 |
| | 6 | $y = 6,4479x + 7,4946$ | 0,9635 | 6,592 |
| | 7 | $y = 6,492x + 8,3644$ | 0,9575 | 6,413 |
| | 8 | $y = 6,2833x + 10,425$ | 0,9453 | 6,298 |
| | 9 | $y = 6,0993x + 12,996$ | 0,9481 | 6,067 |
| | 10 | $y = 5,7435x + 16,522$ | 0,9668 | 5,829 |
| | 11 | $y = 5,4537x + 18,324$ | 0,9509 | 5,808 |
| | 12 | $y = 5,1335x + 28,54$ | 0,9764 | 4,180 |
| Jatobá | 1 | $y = 2,6278x + 28,911$ | 0,9428 | 8,025 |
| | 2 | $y = 3,7602x + 38,986$ | 0,9291 | 2,929 |
| | 3 | $y = 3,7436x + 40,51$ | 0,9401 | 2,535 |
| | 4 | $y = 3,4654x + 45,602$ | 0,9756 | 1,269 |
| | 5 | $y = 2,6279x + 52,467$ | 0,9806 | -0,939 |
| | 6 | $y = 2,6448x + 56,282$ | 0,9953 | -2,375 |
| | 7 | $y = 3,6238x + 56,918$ | 0,946 | -1,909 |
| | 8 | $y = 3,3054x + 63,308$ | 0,989 | -4,026 |
| | 9 | $y = 3,8055x + 62,573$ | 0,9852 | -3,304 |
| | 10 | $y = 2,9981x + 69,816$ | 0,9506 | -6,610 |
| | 11 | $y = 3,0735x + 71,3$ | 0,926 | -6,930 |
| | 12 | $y = 3,0572x + 73,689$ | 0,9541 | -7,749 |
| Sassafrás | 1 | $y = 3,9051x + 18,636$ | 0,9702 | 8,032 |
| | 2 | $y = 3,8932x + 20,554$ | 0,9848 | 7,563 |
| | 3 | $y = 3,5087x + 24,54$ | 0,9664 | 7,256 |
| | 4 | $y = 4,0883x + 21,68$ | 0,9333 | 6,927 |
| | 5 | $y = 4,2655x + 22,998$ | 0,9658 | 6,330 |
| | 6 | $y = 4,1223x + 27,457$ | 0,9545 | 5,469 |
| | 7 | $y = 3,6025x + 32,29$ | 0,9429 | 4,916 |
| | 8 | $y = 3,2575x + 37,044$ | 0,9247 | 3,977 |
| | 9 | $y = 4,4188x + 34,688$ | 0,9226 | 3,465 |
| | 10 | $y = 3,816x + 40,666$ | 0,9545 | 2,446 |
| | 11 | $y = 3,8895x + 43,353$ | 0,961 | 1,709 |
| | 12 | $y = 3,0863x + 50,922$ | 0,9329 | -0,299 |

* IC₅₀: concentração mínima de antioxidante necessária para reduzir em 50% a concentração inicial de DPPH.

Diferenças observadas no potencial antioxidante podem ser maiores se a amostra analisada for um alimento, visto que representa uma matriz complexa de diferentes componentes, que podem estabelecer entre si, inúmeras e diferentes interações (PEREZ-JIMÉNEZ; SAURA-CALIXTO, 2006). Segundo Miranda, Horii e Alcarde (2006), a atividade antioxidante também é influenciada por fatores como: espécie da madeira, tamanho e pré-tratamento do barril, condições ambientais, tempo de envelhecimento e teor de álcool da bebida. Alañón et al. (2011b) comprovam a observação de Miranda, Horii e Alcarde, pois perceberam em seu estudo que a espécie botânica empregada para a confecção dos barris, influencia no teor e na qualidade fenólica dos extratos, bem como em suas atividades antioxidantes. Esses resultados concordam com os observados por Aoshima et al. (2004), que avaliaram a atividade antioxidante em vários tipos de uísques pelo método de DPPH. Os autores observaram que diferentes tipos de uísque armazenados sob diferentes condições, tais como tipo de barril, espécie de carvalho, ou pré-tratamento da madeira, apresentaram diferenças na atividade antioxidante para cada madeira.

Tendo em vista que todos os tratamentos deste trabalho partiram de uma mesma amostra (cachaça orgânica sem envelhecimento), os resultados obtidos neste estudo condizem com os aspectos abordados pelos autores, sugerindo que os valores encontrados para atividade antioxidante variaram de uma madeira para outra em virtude das características intrínsecas de cada madeira.

Outros fatores que contribuem com os resultados encontrados são a presença de compostos fenólicos presentes nas cachaças envelhecidas (Figura 1). Esses compostos apresentam atividade antioxidante e podemos observar que as amostras que apresentaram maiores concentrações de compostos fenólicos totais também apresentaram maiores atividades antioxidantes. Vários estudos observaram correlação linear entre os dois parâmetros (compostos fenólicos e atividade antioxidante) (ALONSO et al., 2004; CANAS et al., 2008; CARDOSO et al., 2008; CANAS; CASANOVA; BELCHIOR, 2008, LI; BETA, 2011).

3.3 COR

Segundo a análise de variância (Tabela 4) verifica-se significância, pelo teste F ($p < 0,01$) nas variáveis: madeira, barril e tempo de envelhecimento em relação aos parâmetros colorimétricos derivados do sistema CIELAB, luminosidade (L) e croma métrica (c). No entanto o ângulo de tonalidade (h) não apresentou diferença significativa para nenhuma variável durante o período de estocagem.

Tabela 4. Resultados das análises de variância univariadas para as variáveis colorimétricas luminosidade (L), croma métrica (c), ângulo de tonalidade (h) e ΔE da cachaça orgânica envelhecida em barris de três diferentes madeiras, Ipê, Jatobá e Sassafrás por 12 meses.

| | GL | QM | | |
|----------------|-----|----------|----------|----------------------|
| | | L | c | h |
| Madeira | 2 | 91,30** | 126,78** | 0,2641 ^{ns} |
| Barril | 3 | 8,92** | 13,40** | 0,0085 ^{ns} |
| Mês | 11 | 242,60** | 76,62** | 2,3856 ^{ns} |
| Resíduo | 115 | 1,01 | 1,48 | 0,1688 |
| Medias | | 72,99 | 7,13 | -0,015 |

** , *e ^{ns}: valores significativos pelo teste F a 1%, 5% de probabilidade e valores não significativos, respectivamente.

Os resultados demonstram que a cachaça orgânica armazenada em barris de ipê, jatobá e sassafrás apresentou variação significativa positiva na luminosidade (L) ao longo dos 12 meses de envelhecimento da (Figuras 2, 3 e 4), isto é, a cachaça foi clareando ao longo desse período. O ângulo de tonalidade (h) no qual permite distinguir a coordenada a* (verde – /vermelho +) da b* (azul –/amarelo +), apresentaram variações significativas ao longo do período de envelhecimento, foram observados valores que indicam uma inclinação maior para a coordenada positiva a* em relação à coordenada negativa b*, isto é, valores mais próximos à pigmentação vermelha do que amarela, evidenciando que a cachaça assume cor mais avermelhada ao longo dos meses de envelhecimento. A croma métrica (c), variou significativamente ao longo do armazenamento para todas as madeiras avaliadas, acarretando num aumento da intensidade do croma das cachaças envelhecidas em ipê, jatobá e sassafrás.

Cada madeira proporciona sabor, odor e cor diferentes. Esses fatores também podem variar em uma mesma madeira, dependendo do tempo de utilização e do tamanho do barril (TRINDADE, 2006). Isso foi observado nesse experimento já que as coordenadas de cor se alteram mês a mês durante todo o tempo.

Tabela 5. Médias das variáveis colorimétricas das cachaças orgânicas envelhecidas em barris de ipê, jatobá e sassafrás ao longo de 12 meses, com respectivas diferenças pelo teste de Scott-Knott ($p < 0,05$).

| Madeira | Mês | L | C | h | ΔE |
|-----------|--------|--------|--------|--------|------------|
| Controle | 0 | 31,1 | 0,09 | 5,71 | 31,1 |
| | 1 | 65,6e | 6,49d | 0,24b | 35,09e |
| | 2 | 66,5d | 7,12d | 0,33b | 36,11d |
| | 3 | 66,8d | 7,62c | 0,44b | 36,48d |
| | 4 | 74,2c | 5,16e | -0,53c | 43,34c |
| | 5 | 74,1c | 9,66b | -0,22c | 43,97c |
| | 6 | 73,3c | 11,91a | -0,13c | 43,83c |
| | 7 | 73,8c | 3,36f | -0,59c | 42,76c |
| | 8 | 75,4b | 6,40d | -0,60c | 44,69b |
| | 9 | 75,3b | 8,06c | -0,48c | 44,86b |
| | 10 | 75,8b | 9,45b | -0,39c | 45,60b |
| | 11 | 74,4c | 11,55a | -0,31c | 44,73b |
| | 12 | 81,9a | 6,64d | 1,06a | 51,16a |
| Ipê | 1 | 67,20e | 67,20e | 0,50b | 36,70e |
| | 2 | 68,49d | 68,49d | 0,63b | 37,99d |
| | 3 | 68,91d | 68,91d | 0,76b | 38,33d |
| | 4 | 74,90c | 74,90c | -0,37d | 44,48c |
| | 5 | 74,46c | 74,46c | -0,18c | 44,92c |
| | 6 | 73,94c | 73,94c | -0,12c | 45,05c |
| | 7 | 76,43b | 76,43b | -0,71e | 45,65c |
| | 8 | 77,82b | 77,82b | -0,45d | 47,46b |
| | 9 | 77,62b | 77,62b | -0,34d | 47,51b |
| | 10 | 76,93b | 76,93b | -0,28d | 47,06b |
| | 11 | 74,91c | 74,91c | -0,37d | 45,02c |
| | 12 | 83,98a | 83,98a | 1,49a | 52,98a |
| | Jatobá | 1 | 64,56e | 3,27c | 0,28c |
| 2 | | 64,93e | 3,73c | 0,22c | 34,02d |
| 3 | | 64,75e | 4,35c | 0,17c | 33,91d |
| 4 | | 71,26d | 2,62d | -0,68f | 40,20c |
| 5 | | 73,18c | 7,70b | -0,16d | 42,72b |
| 6 | | 72,64c | 10,65a | -0,05d | 42,82b |
| 7 | | 70,52d | 1,16d | 1,33a | 39,39c |
| 8 | | 74,95b | 4,71c | -0,55f | 44,06b |
| 9 | | 74,19b | 6,89b | -0,30e | 43,58b |
| 10 | | 74,69b | 7,91b | -0,27e | 44,24b |
| 11 | | 73,55c | 8,26b | -0,29e | 43,26b |
| 12 | | 80,70a | 2,98d | 0,55b | 49,65a |
| Sassafrás | | 1 | 64,56e | 3,27c | 0,28c |
| | 2 | 64,93e | 3,73c | 0,22c | 34,02d |
| | 3 | 64,75e | 4,35c | 0,17c | 33,91d |
| | 4 | 71,26d | 2,62d | -0,68f | 40,20c |
| | 5 | 73,18c | 7,70b | -0,16d | 42,72b |
| | 6 | 72,64c | 10,65a | -0,05d | 42,82b |
| | 7 | 70,52d | 1,16d | 1,33a | 39,39c |
| | 8 | 74,95b | 4,71c | -0,55f | 44,06b |
| | 9 | 74,19b | 6,89b | -0,30e | 43,58b |
| | 10 | 74,69b | 7,91b | -0,27e | 44,24b |
| | 11 | 73,55c | 8,26b | -0,29e | 43,26b |
| | 12 | 80,70a | 2,98d | 0,55b | 49,65a |

L: luminosidade, C: croma métrica, h: tonalidade e ΔE :

O estudo revela que independentemente da madeira com que o barril foi construído, a cachaça envelhecida apresentou coloração mais escura em comparação ao inicial (cachaça orgânica sem envelhecimento). Segundo Mendes, Mori e Trugilho (2002), a cachaça sob envelhecimento em madeira torna-se amarelada devido à extração progressiva dos compostos

fenólicos da madeira do barril. Ainda, segundo Singleton (1995), compostos fenólicos podem reagir com o cobre do destilado, favorecendo o escurecimento da bebida. Essas informações condizem com os resultados encontrados neste estudo, pois as cachaças envelhecidas apresentam incorporação de compostos fenólicos (Figura 1) ao longo do período de armazenamento e conseqüentemente uma coloração final mais escura.

4. CONCLUSÃO

Ao final do período de envelhecimento foi possível concluir que:

O processo de envelhecimento provocou na cachaça orgânica armazenada em diferentes madeiras a incorporação de compostos fenólicos e aumento no potencial antioxidante da bebida.

Para a análise de cor, o processo de envelhecimento provocou escurecimento da bebida ao longo do período de estocagem.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao final do período de envelhecimento foi possível concluir que:

O processo de envelhecimento independente da madeira utilizada alterou a composição química da cachaça orgânica, provocando aumentos nos teores de acidez volátil, pH, densidade, extrato seco, acetaldeído, alcoóis superiores, carbamato de etila, compostos fenólicos e potencial antioxidante. E acarretando reduções no grau alcoólico da bebida

O armazenamento da cachaça orgânica em barris de ipê, jatobá e sassafrás durante 12 meses não alteraram os teores de éteres, metanol e furfural da bebida.

Para à análise sensorial em relação às cachaças orgânicas armazenadas em barris de ipê e jatobá entre os atributos avaliados a cachaça armazenada durante 12 meses obteve para ambas o maior escore geral. Para o sassafrás a cachaça armazenada durante seis meses foi a que obteve maior escore geral.

O tempo de estocagem influenciou nas variáveis colorimétricas derivadas do sistema CIELAB, luminosidade, croma métrica e ângulo de tonalidade, acarretando no escurecimento da bebida ao longo do período de estocagem.

REFERÊNCIAS

ALANÓN, M. E.; CASTRO-VÁZQUEZ, L.; DÍAZ-MAROTO, M.C.; GORDON, M. H.; PÉREZ-COELLO, M. S. A study of the antioxidant capacity of oak wood used in wine ageing and the correlation with polyphenol composition. **Food Chemistry**, London, v. 128, n. 1, p. 997-1002, 2011a.

ALANÓN, M. E.; CASTRO-VÁZQUEZ, L.; DÍAZ-MAROTO, M. C.; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I.; GORDON, M. H.; PÉREZ-COELLO, M. S. Antioxidant capacity and phenolic composition of different woods used in cooperage. **Food Chemistry**, London, v. 129, n. 1, p. 1584- 1590, 2011b.

ALONSO, A. M.; CASTRO, R.; RODRÍGUEZ, M. C.; GUILLÉN, D. A.; BARROSO, C. G. Study of the antioxidant power of brandies and vinegars derived from sherry wines and correlation with their content in polyphenols. **Food Research International**, London, v. 37, n. 1, p. 715-721, 2004.

ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos: uma breve revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 66, n. 1, p. 232-240, 2007.

AOSHIMA, H. et al. Aging of whiskey increases 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical scavenging activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, San Diego, v. 52, n. 1, p. 5240-5244, 2004.

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

BOZHINOV, A. Study of the processes occurring during ageing of wine distillate. **Khranitelna Promishlenost**. Sofia, v.43, n.3, p.25 - 27, 1994.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e do Abastecimento. **Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005**. Regulamento Técnico para Fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade para Aguardente de Cana e para Cachaça. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 12 Dez.2012.

CANAS, S.; CASANOVA, V. BELCHIOR, A. P. Antioxidant activity and phenolic content of Portuguese wine aged brandies. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 21, n. 1, p. 626–633, 2008.

CARDOSO, D. R.; FREDERIKSEN, A. M.; SILVA, A. A.; FRANCO, D. W.; SKIBSTED, L. H. Sugarcane spirit extracts of oak and Brazilian woods: antioxidant capacity and activity. **European Food Research Technology**, Berlin, v. 227, n. 1, p. 1109–1116, 2008.

DIAS, S.; MAIA, A.; NELSON, D. Efeito de diferentes madeiras sobre a composição da aguardente de cana envelhecida. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, p. 331-334, 1998.

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**, Campinas, v. 26, n. 4, p. 772-778, 2006.

GOLDBERG, D. M.; HOFFINAN, B.; YANG, J.; SOLEAS, G. J. Phenolic constituents, furans, and total antioxidant status of distilled spirits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, San Diego, v. 47, n. 1, p. 3978-3985, 1999.

JAGANATHAN, J. DUGAR, S. M. Authentication of straight whiskey by determination of the ratio of furfural to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. **Journal of AOAC International**, Gaithersburg, v. 82, n. 4, p. 997 - 1001, 1999.

LI, W.; BETA, T. Evaluation of antioxidant capacity and aroma quality of anthograin liqueur. **Food Chemistry**, London, v. 127, n. 1, p. 968-975, 2011.

LO COCO, F.; VALENTINI, C.; NOVELLI, V.; CECCON, L. Liquid chromatograph determination of 2-furaldehyde and 5- hydroxymethyl-2-furaldehyde in beer. **Analytica Chimica Acta**, London, v. 306, n. 1, p. 57 - 64, 1995.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras**: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. 4 ed;São Paulo:Nova Odessa. Instituto Plantarum, 2002. vol.1

MANGAS, J.; RODRIGUEZ, R.; MORENO, J. Evolution of aromatic and furanic congeners in the maturation of cider brandy: A contribution to its characterization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, San Diego, v.44, n.10, p. 3303 - 3307, 1996.

MENDES, L. M.; MORI, F. A.; TRUGILHO, P. F. Potencial da madeira de agregar valor à cachaça de almabique. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 23, n. 213, p. 52-58, 2002.

PARAZZI, C.; ARTHUR, C. M.; LOPES, J. J. C; BORGES, M. T. M. R. Avaliação e caracterização dos principais compostos químicos da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de carvalho (*Quercus* sp.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 1, p. 193-199, 2008.

PENTEADO, J.C.P.; MASINI, J.C. Heterogeneidade de alcoóis secundários em aguardentes brasileiras de diversas origens e processos de fabricação. **Química Nova**, São Paulo v.32, n.5, p. 1212-1215, 2009.

PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALISTO, 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. (Eds.). *Fermented beverage production*. 2 ed. New York: **Klumer Academic**, cap. 11, p. 239-262. 2003.

QUEIROZ, C. R. A. A.; MORAIS, A. L.; NASCIMENTO, E. A. Caracterização dos taninos da aroeira-preta. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 26, n. 4, p. 485- 492, 2002.

SANTOS, S. N.; CASTANHA, R. F.; HABER, L.L.; MARQUES, M.O.M.; SCRAMIM, S.; MELO, I. S. Determinação quantitativa da atividade antioxidante de extratos brutos de microrganismos pelo método de captura de radical livre DPPH. Jaguariúna, EMBRAPA MEIO AMBIENTE, 2011. 5p. (EMBRAPA MEIO AMBIENTE. Comunicado técnico, 50).

SILVA, A. A.; NASCIMENTO, E. S. P.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. Identificação de extratos etanólicos de madeiras utilizando seu espectro eletrônico de absorção e análise multivariada. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 3, 2012 .

SCALBERT, C. V. A.; LAPIERRE, C.; MOUTOUNETS, M. Ellagitannins and lignins in aging of spirits in oak barrels. **Journal of Agriculture Food Chemistry**, San Diego, v. 41, n. 1, p. 1872- 1879, 1993.

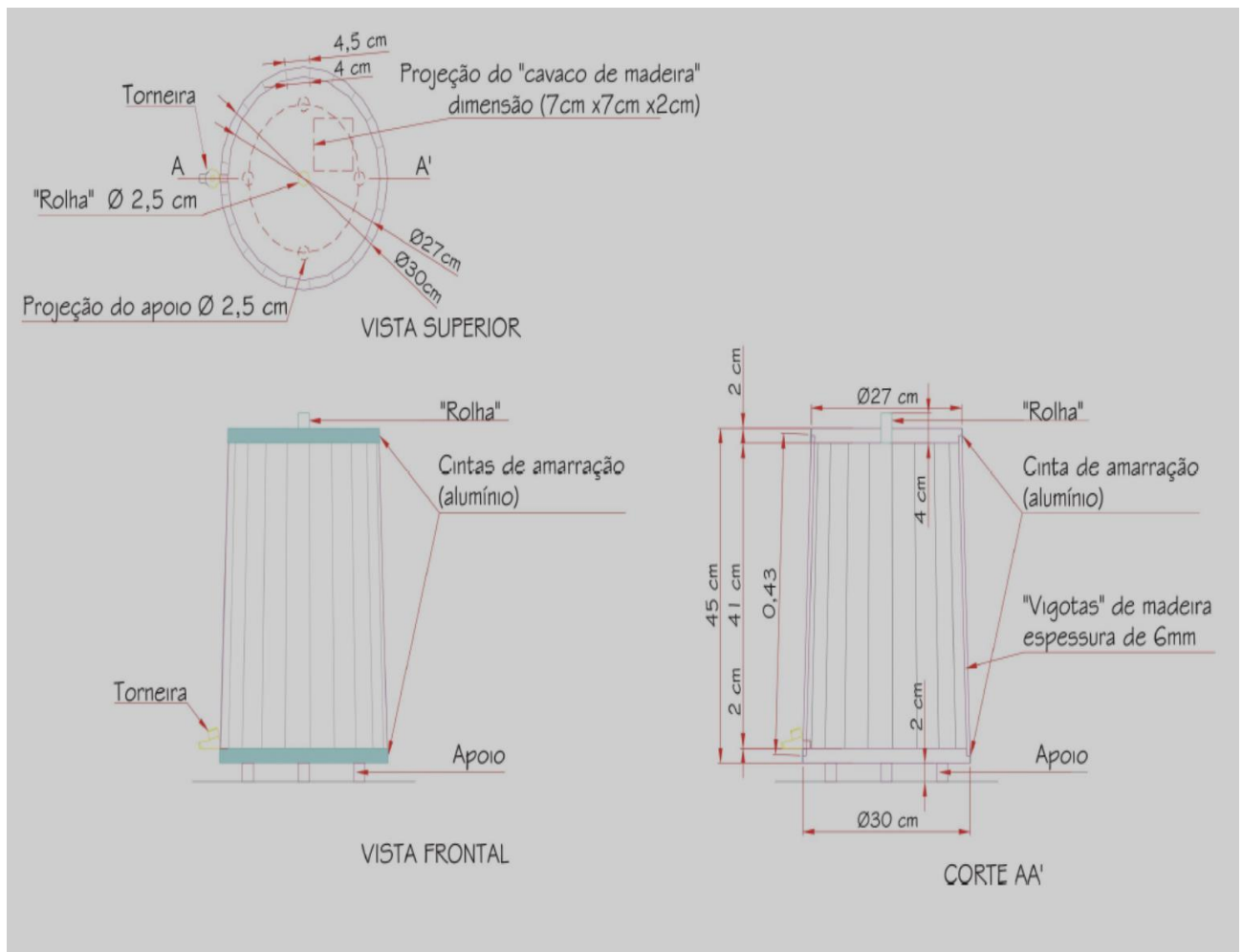
SINGLETON, V. L. Maturation of wines and spirits: comparison, facts and hypotheses. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 46, n. 1, p. 98-115, 1995.

TRINDADE, A. G. **Cachaça: Um amor brasileiro**. 1. Ed. São Paulo: Melhoramentos, 2006. 165p.

TRYOLA, M. F. **Introdução à estatística**. Tradução Vera Regina Lima Freitas e Flores, revisão técnica Ana Maria Lima de Farias. 10 ed. Rio de Janeiro: LTC. 2008. 696p.

VIANA, L. F. **Características físico-químicas e sensoriais de aguardente de cana-de-açúcar submetida à diferentes condições de envelhecimento**. 2007. 121p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2007.

ANEXO A – Dimensões dos barris utilizados no experimento.



Fonte: Viana (2007)

APÊNDICE A - Características das madeiras utilizadas no experimento

| Características | Madeiras | | |
|-------------------------------------|---|--|--|
| Nome científico | <i>Hymenaea stigonocarpa</i> | <i>Tabebuia áurea</i> | <i>Ocotea odorífera</i> |
| Nomes populares | Jutaicica Jatobá-do-cerrado Jatobá-de-casca-fina Jatobá-capo Jutai Jitai | Ipê-amarelo-do-cerrado Craibeira Para-tudo Caraibeira Caroba-do-campo Cinco-em-rama | Canela-sassafrás Sassafrás Sassafrás-amarelo Canela-fundo Sassafrás-preto Sassafrás-rajado Sassafrázinho Canela-parda |
| Cor | Castanho-avermelhado | Bege acastanhado a verde-pardo | Bege acastanhado a verde-pardo |
| Densidade (g/cm³) | 0,90 – pesada | 0,76 – moderadamente pesada | 0,76 – moderadamente pesada |
| Resistência mecânica | Alta | Alta | Alta |
| Durabilidade natural | Média | Alta | Alta |
| Trabalhabilidade | Dura | Dura | Macia |

Fonte: Mori et al., (2006); Lorenzi, (2002).

APÊNDICE B

Ficha de avaliação sensorial da cachaça orgânica – Teste Afetivo.

Nome: _____

Idade: _____ Sexo: () M () F

Você está recebendo uma amostra codificada de **Cachaça**. Por favor, prove a amostra, indicando o quanto você gostou ou desgostou. Utilize as escalas ao lado para atribuir uma nota para cada atributo avaliado.

| | | |
|----------------|--|---|
| Amostra: _____ | Cor: _____ Sabor: _____ Odor: _____ Impressão global: _____ | 9 = gostei extremamente 8 = gostei muito 7 = gostei moderadamente 6 = gostei ligeiramente 5 = nem gostei / nem desgostei 4 = desgosto ligeiramente 3 = desgosto moderadamente 2 = desgostei muito 1 = desgostei extremamente |
| Amostra: _____ | Cor: _____ Sabor: _____ Odor: _____ Impressão global: _____ | 9 = gostei extremamente 8 = gostei muito 7 = gostei moderadamente 6 = gostei ligeiramente 5 = nem gostei / nem desgostei 4 = desgosto ligeiramente 3 = desgosto moderadamente 2 = desgostei muito 1 = desgostei extremamente |
| Amostra: _____ | Cor: _____ Sabor: _____ Odor: _____ Impressão global: _____ | 9 = gostei extremamente 8 = gostei muito 7 = gostei moderadamente 6 = gostei ligeiramente 5 = nem gostei / nem desgostei 4 = desgosto ligeiramente 3 = desgosto moderadamente 2 = desgostei muito 1 = desgostei extremamente |

Com que frequência você consome este produto:

() Muito frequentemente

() Raramente

() Frequentemente

() Nunca

() As vezes

Comentários: _____