

Avaliação e caracterização dos principais compostos químicos da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de carvalho (*Quercus sp.*)

*Determination of the main chemical components in Brazilian sugar cane spirit aged in oak (*Quercus sp.*) barrels*

Clóvis PARAZZI^{1*}, Cecília Marques ARTHUR¹, Jorge José Correa LOPES¹, Maria Teresa Mendes Ribeiro BORGES¹

Resumo

A aguardente de cana-de-açúcar ou cachaça é muito apreciada por seu aroma e sabor característico, que podem melhorar pelo envelhecimento em barris de madeira. Durante o envelhecimento muitas transformações ocorrem e alguns compostos novos podem ser incorporados ou formados, enquanto outros desaparecem. Este estudo teve como objetivo avaliar os efeitos da madeira sobre a qualidade e composição química da aguardente quando envelhecida em barris de carvalho. Doze amostras de aguardentes foram armazenadas em barris de carvalho e em recipientes de vidro, sob as mesmas condições. As amostragens para análises foram realizadas a cada três meses por um período de três anos. Foram determinados os seguintes compostos: teor alcoólico, polifenóis, acetaldeído, acetato de etila, metanol, n-butílico, n-propílico, isobutílico, isoamílico, acidez e cobre. Houve diferença significativa entre as aguardentes armazenadas em barris de madeira e nos recipientes de vidro. As aguardentes armazenadas em barris apresentaram diferenças significativas para todos os elementos analisados, com exceção do n-butílico. Enquanto que as dos recipientes de vidro não apresentaram diferenças significativas, com exceção do acetato de etila, em relação às épocas de amostragem. Os recipientes utilizados e o tempo de armazenamento interferem nas características químicas e na qualidade da aguardente de cana-de-açúcar.

Palavras-chave: cachaça; aguardente de cana; qualidade da aguardente.

Abstract

Brazilian sugar cane spirit or "cachaça" is very appreciated for its typical aroma and flavour, which can even be improved by ageing the sugar cane spirit in wood barrels. During the ageing period, many transformations may occur and some new compounds can be incorporated or formed while others disappear. The aim of this work was to evaluate the effect of the wood on the quality and chemical composition of sugar cane spirits when aged in oak barrels. Twelve samples of sugar cane spirit were stored in oak barrels and in glass containers, under the same conditions. The samples for analyses were obtained every three months during a three year period. Alcohol content and acetaldehyde, ethyl acetate, polyphenol, methyl alcohol, n-butylic, n-propylic, isobutylic, isoamylic, acidity and copper contents were determined. The results showed significant differences between the sugar cane spirits stored in oak barrels and in glass containers. The concentration of all the components analyzed showed significant differences, except for n-butylic. On the other hand, the components stored in glass containers remained in the same concentration, except for ethyl acetate. The material of the containers and the storage period interfere with the chemical characteristics and the quality of sugar cane spirit.

Keywords: "cachaça"; sugar cane spirit; quality of sugar cane spirit.

1 Introdução

Segundo a Legislação Brasileira, Instrução Normativa nº 13 de 29/06/2005, a denominação aguardente de cana se refere à bebida com graduação alcoólica de 38 a 54% em volume, a 20 °C, obtida pela destilação simples do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*), podendo ser adicionada de até 6 g.L⁻¹ de açúcares expressos em sacarose. Cachaça se refere à denominação típica e exclusiva da aguardente de cana-de-açúcar produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38 a 48% em volume, a 20 °C. Pela mesma Instrução Normativa, a aguardente de cana envelhecida se refere à bebida que contiver 50% de aguardente de cana envelhecida em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 L, por um período não inferior a um ano, enquanto que a aguardente de cana *premium* é a bebida que contém 100%

de aguardente de cana envelhecida em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 L, por um período não inferior a um ano, e por sua vez, a aguardente de cana extra *premium* se refere à bebida que contém 100% de aguardente de cana envelhecida em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 L, por um período não inferior a três anos (BRASIL, 2005).

A composição química e os requisitos de qualidade para a aguardente de cana e cachaça no Brasil são também fixados pela Instrução Normativa nº 13, cujos coeficientes de congêneres, ou seja, a somatória dos componentes voláteis "não álcool" não poderá ser inferior a 200 mg.100 mL⁻¹ e não superior a 650 mg.100 mL⁻¹ de álcool anidro, observando os seguintes

Recebido para publicação em 8/12/2006

Aceito para publicação em 18/10/2007 (002137)

¹ Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de São Carlos, Araras - SP, Brasil, E-mail: parazzi@cca.ufscar.br

*A quem a correspondência deve ser enviada

limites máximos para cada componente: 150 mg.100 mL⁻¹ de álcool anidro para acidez volátil (expressa em ácido acético), 200 mg.100 mL⁻¹ de álcool anidro de ésteres (expresso em acetato de etila), 30 mg.100 mL⁻¹ de álcool anidro de aldeído totais (expresso em aldeído acético), 5 mg.100 mL⁻¹ de álcool anidro de furfural + hidroximetilfurfural e 360 mg de álcoois superiores por 100 mL de álcool anidro (expressos pela soma dos álcoois n-propílico, isobutílico e isoamílico) (BRASIL, 2005).

Além do etanol, água e compostos voláteis “não álcool”, a aguardente de cana contém pequenas quantidades de contaminantes orgânicos, como o metanol, carbamato de etila, álcool *séc*-butílico, álcool n-butílico e contaminantes inorgânicos como o cobre, chumbo e arsênico (MAIA, 1994), cujas quantidades máximas são fixadas pela Legislação. Nas aguardentes de cana e cachaças envelhecidas também deve ser detectada a presença de compostos fenólicos totais (BRASIL, 2005).

O envelhecimento em tonéis de madeira é uma das etapas mais importantes do processo de obtenção de cachaça envelhecida e dos tipos *premium* e *extra premium*. A madeira tradicionalmente utilizada na manufatura dos tonéis para o envelhecimento de bebidas destiladas é o carvalho. 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). A qualidade da aguardente envelhecida depende de vários fatores, como o tipo de madeira empregada, o tempo de envelhecimento e a qualidade inicial do destilado. Os recipientes de madeira transferem compostos existentes em sua estrutura à bebida, alterando sua qualidade sensorial (CARDELLO; FARIA, 1998). Inúmeras transformações químicas encontram-se associadas ao processo de envelhecimento da aguardente, destacando-se as reações entre os componentes voláteis “não álcool” provenientes da destilação; extração direta de componentes da madeira; decomposição de macromoléculas da madeira (lignina, celulose, hemicelulose, etc.) e sua incorporação pela bebida; transformações dos materiais extraídos da madeira; reações dos componentes originais do destilado; evaporação de compostos voláteis através da madeira do recipiente empregado; formação de complexos moleculares estáveis entre os compostos secundários e água e/ou etanol (NISHIMURA; MATSUYAMA, 1989).

Os principais compostos extraídos da madeira dos barris pelos destilados são: óleos voláteis, substâncias tânicas, açúcares, glicerol e ácidos orgânicos não voláteis, que modificam o aroma, o sabor e a coloração da bebida (NISHIMURA; MATSUYAMA, 1989).

No Brasil existem poucos estudos sobre a qualidade da aguardente de cana-de-açúcar, porém com as exigências do mercado externo, cresce a preocupação com a qualidade, principalmente devido à grande diversidade encontrada para este produto. Considerando o exposto, este trabalho teve como objetivo conhecer as principais alterações na composição química da aguardente envelhecida, em função do tempo de armazenamento.

2 Material e métodos

As aguardentes utilizadas no experimento foram coletadas em diferentes unidades produtoras da região de Araras, Estado de São Paulo, provenientes de processo de destilação em colunas de fluxo contínuo. As amostras foram coletadas em seis locais de produção, e logo após a coleta foram armazenadas em barris de carvalho com capacidade de 250 L e em garrações de vidro de 50 L, constituindo-se os tratamentos do experimento. Cada tratamento constou de duas repetições, totalizando 12 barris e 12 recipientes de vidro. Foram utilizados barris de carvalho reformados, de origem européia, adquiridos no mercado e de uso comum para essa finalidade. Para a execução das análises foram retiradas alíquotas de 150 mL, a intervalos regulares de 3 meses, durante um período de 36 meses, iniciando-se as amostragens logo após a transferência das aguardentes para os referidos recipientes. Durante a realização do experimento tanto os barris como os recipientes de vidro permaneceram estocados em barracão coberto e ventilado.

As determinações de cobre e de compostos fenólicos foram realizadas utilizando-se o Sistema de Análise por Injeção Sequencial (SIA) com detecção espectrofotométrica (STADEN; BOTHA, 1999). O pH foi determinado em potenciômetro digital Tecnopon mPA 210 e o etanol em densímetro digital Anton Paar (DMA-45) (AMORIM; ZAGO; GUTIERREZ, 1979).

Acetaldeído, acetato de etila, metanol, n-butílico, n-propílico, isobutílico e isoamílico foram analisados por cromatografia gasosa utilizando-se detector de ionização de chama (RODELLA; BORGES, 1989).

A acidez total e a acidez fixa foram determinadas por volumetria em alíquota de 25 mL da amostra e expressas em grama de ácido acético por 100 mL de álcool anidro. A acidez volátil foi calculada pela diferença entre a acidez total e a acidez fixa e expressa em grama de ácido acético por 100 mL de álcool anidro (AMORIM; ZAGO; GUTIERREZ, 1979).

Os teores de álcoois superiores foram obtidos pela soma dos componentes n-propílico, isobutílico e isoamílico e os componentes secundários pela somatória da acidez volátil, acetaldeído, acetato de etila e álcoois superiores (BRASIL, 2005).

Com os resultados obtidos, procedeu-se às análises de variância através do teste F e a comparação das médias pelo teste T (GOMES, 1990). Utilizou-se o delineamento experimental inteiramente casualizado, com 2 tratamentos, 2 repetições e 13 épocas de amostragem.

3 Resultados e discussão

Os resultados das análises físico-químicas e cromatográficas das aguardentes de cana envelhecidas em barris de carvalho estão apresentados na Tabela 1 e das aguardentes armazenadas em recipientes de vidro estão na Tabela 2. Os dados apresentados a cada seis meses são médias trimestrais obtidas durante três anos.

Os resultados trimestrais obtidos foram submetidos à análise estatística, teste F e teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Tabela 1. Valores médios dos componentes químicos das aguardentes de cana-de-açúcar armazenadas em barris de carvalho por um período de 36 meses.

Determinações	Épocas de amostragem (meses)						
	0	6	12	18	24	30	36
Teor alcoólico	45,14	45,08	45,16	45,34	45,64	45,73	45,77
Acetaldeído	7,63	7,97	8,41	8,86	8,92	9,21	9,36
Acetato de etila	26,26	28,82	39,45	50,77	58,01	60,66	62,65
Metanol	3,93	3,84	4,19	4,36	4,37	4,36	4,35
n-propílico	65,06	66,86	67,34	67,74	68,13	68,84	69,28
Isobutílico	55,43	57,81	58,08	59,04	59,24	59,52	59,75
n-butílico	1,00	1,03	1,04	1,06	1,06	1,06	1,07
Isoamílico	191,6	195,1	197,9	199,5	199,8	200,4	201,4
Compostos fenólicos	5,63	31,01	35,40	38,18	44,01	48,42	50,67
Acidez volátil	17,76	22,04	25,25	27,16	28,60	30,22	32,10
Acidez total	23,20	27,91	33,50	35,36	37,72	39,11	46,40
pH	4,52	4,41	4,35	4,34	4,28	4,19	4,17
Cobre	1,07	1,07	1,29	1,37	1,49	1,55	1,57
Álcoois superiores	312,1	320,1	323,3	326,3	326,9	328,7	330,4
Congêneres	363,8	379,5	392,4	413,1	422,4	428,8	434,5

Tabela 2. Valores médios dos componentes químicos das aguardentes de cana-de-açúcar armazenadas em recipientes de vidro por um período de 36 meses.

Determinações	Épocas de amostragem (meses)						
	0	6	12	18	24	30	36
Teor alcoólico	45,14	46,10	46,54	46,43	46,50	46,29	46,36
Acetaldeído	7,63	8,00	8,13	8,12	8,14	8,30	8,30
Acetato de etila	26,26	27,39	30,18	33,50	36,07	36,91	37,27
Metanol	3,93	3,86	3,89	3,83	3,99	4,08	4,07
n-propílico	65,06	64,82	64,08	64,41	64,87	64,98	64,85
Isobutílico	55,43	53,04	53,25	53,73	53,62	53,75	53,66
n-butílico	1,00	1,01	1,03	1,07	1,08	1,07	1,07
Isoamílico	191,6	190,3	190,6	191,3	190,4	190,9	191,4
Compostos fenólicos	5,63	3,7	3,09	3,3	3,45	3,50	3,53
Acidez volátil	17,76	17,45	17,10	16,90	16,72	16,99	17,26
Acidez total	23,2	22,72	22,95	22,61	22,63	23,12	23,30
pH	4,52	4,46	4,37	4,44	4,43	4,42	4,40
Cobre	1,07	2,72	2,73	2,75	2,76	2,74	2,74
Álcoois superiores	312,1	307,1	307,95	309,4	309,0	309,6	309,9
Congêneres	363,8	360,0	363,4	368,0	369,9	371,8	372,7

Observou-se pelas análises de variância, que os tratamentos diferiram em relação a todos os elementos quando a aguardente foi armazenada em barris de madeira e em recipientes de vidro, ou seja, as aguardentes possuíam características químicas diferenciadas. Quanto ao tempo de armazenamento (épocas), houve variações significativas para todos os compostos analisados nas aguardentes armazenadas em recipientes de madeira. Quando armazenadas em recipientes de vidro não houve diferenças significativas, com exceção à concentração de acetato de etila. Nesse caso, de acordo com Maia (1994), as reações de esterificação ocorrem também durante o envelhecimento da aguardente, requerendo vários meses e até anos para equiparar-se ao teor produzido intracelularmente, em consequência da reação do etanol com o ácido acético, presentes durante a fermentação.

De acordo com as propriedades inerentes à madeira ou ao vidro, os teores dos componentes da aguardente podem variar ou

não ao longo do tempo de envelhecimento. Comparando-se as aguardentes em diferentes épocas de amostragem, as armazenadas nos barris de madeira apresentaram diferenças significativas para todos os compostos analisados, com exceção do n-butílico. Os recipientes de madeira transferem compostos existentes em sua estrutura à bebida, alterando significativamente esses teores e provocando sensível melhoria na qualidade sensorial. Outras substâncias também são indicativas do envelhecimento da aguardente, como o aumento dos compostos voláteis e dos teores de acetato de etila e acetaldeído. O envelhecimento confere também características próprias à bebida, indicando assim, que o tempo de armazenamento influi sobremaneira na qualidade final do destilado. Essas alterações podem melhorar a qualidade e a aceitação da aguardente produzida a partir da cana-de-açúcar.

Diferentemente da madeira, o vidro não provocou mudanças nas características químicas das aguardentes, independente da época de amostragem, pois não houve diferenças significativas para os compostos analisados, com exceção dos teores de acetato de etila, já que estes apresentaram concentrações crescentes na média dos tratamentos. Assim, o tipo de tratamento interferiu nas concentrações dos compostos químicos presentes na bebida.

Em relação às épocas de amostragem, as aguardentes armazenadas em barris de madeira apresentaram teores de acetato de etila em maior concentração que em recipientes de vidro. Em vidro o acréscimo foi de $11 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$, enquanto que na madeira foi de $36,4 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ (Figura 1). A concentração final obtida, após o envelhecimento, ficou abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação, ou seja, $200 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$. (BRASIL, 2005).

Os ésteres são produzidos durante a fermentação pelas leveduras e também pela esterificação de ácidos graxos com etanol, sendo o acetato de etila o componente majoritário deste grupo, correspondendo a 80% do conteúdo total de ésteres da aguardente, além de ser o responsável pelo teor agradável das bebidas envelhecidas (CARDELLO; FARIA, 2000). Entre os compostos formados durante o envelhecimento, destacam-se os ésteres de álcoois superiores, como o acetato de isobutila e o acetato de isoamila (MAIA, 1994).

Os teores de aldeídos totais expressos em acetaldeído tiveram pequenas variações, em função do tempo, para as amostras armazenadas em madeira. O aumento médio foi de $1,73 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$. A partir dos 24 meses observaram-se pequenas variações nas concentrações dessa substância. Nos recipientes de vidro, a variação não foi significativa (Figura 2). O valor máximo obtido foi de $9,36 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ para a aguardente armazenada nos barris, portanto, valor inferior ao preconizado pela legislação, cujo teor máximo permitido é de $30 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$. (BRASIL, 2005).

De modo geral, os aldeídos com até 8 átomos de carbono têm aroma penetrante e geralmente enjoativo, e são considerados indesejáveis em bebidas destiladas. O principal aldeído associado à fermentação alcoólica é o acetaldeído, e o seu teor

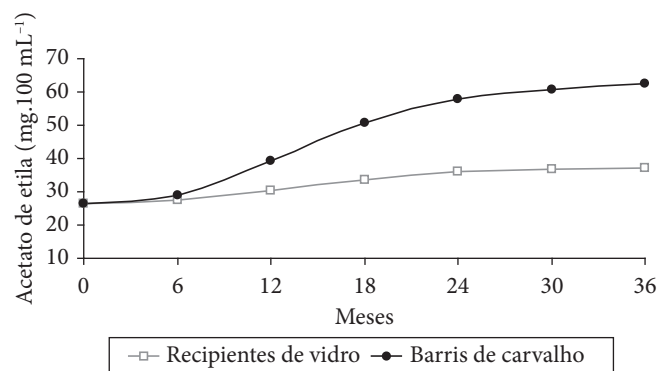


Figura 1. Variação dos teores de acetato de etila em função do tempo para aguardentes armazenadas em madeira e recipientes de vidro.

pode ser minimizado evitando a aeração no final da fermentação (MAIA, 1994).

Na Tabela 1 verifica-se aumento nos teores dos compostos fenólicos para as médias das épocas de amostragem em função do tempo, nas aguardentes armazenadas em barris de madeira. Observou-se acréscimo expressivo nos seis primeiros meses. Os compostos fenólicos provenientes da madeira incorporam-se progressivamente à bebida, tornando-a amarelada e de paladar mais suave, atenuando a sensação desidratante do álcool presente (MENDES; MORI; TRUGILHO, 2002). O aumento médio no teor dos compostos fenólicos foi de $45,1 \text{ ppm}$. Desse total, 56% foi incorporado à aguardente nos seis primeiros meses, ou seja, $25,4 \text{ ppm}$. Para recipientes de vidro as variações ocorridas não foram significativas (Figura 3).

O álcool isoamílico mostrou-se presente em concentrações elevadas para ambos os tratamentos. A variação, em função do tempo de armazenamento, ocorreu apenas para as aguardentes armazenadas em recipientes de madeira e foi de $9,8 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ (Figura 4).

Houve diminuição dos valores de pH ao longo do tempo, principalmente para as aguardentes armazenadas em barris de madeira (Figura 5). Na madeira, o decréscimo do pH pode estar relacionado ao aumento da acidez, em consequência do

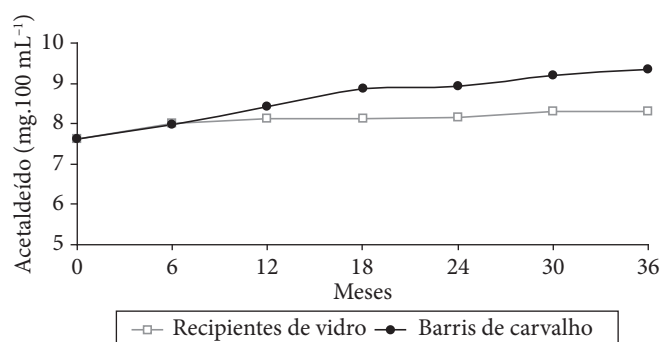


Figura 2. Variação dos teores de acetaldeído em função do tempo para aguardentes armazenadas em madeira e recipientes de vidro.

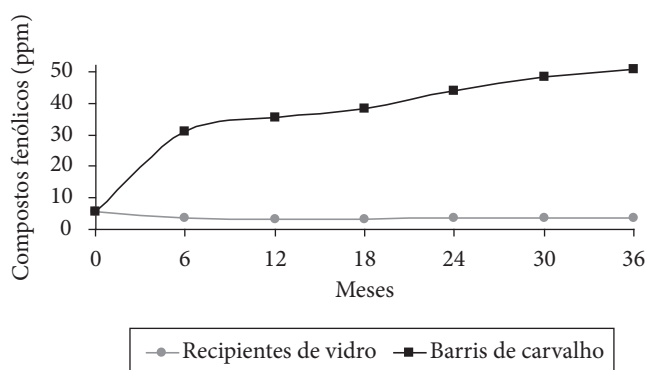


Figura 3. Variação dos teores de compostos fenólicos em função do tempo para aguardentes armazenadas em madeira e recipientes de vidro.

aumento das concentrações de ácidos no meio, principalmente pela presença dos compostos fenólicos.

Nas amostras contidas nos barris, verifica-se que a acidez total aumentou em função do tempo de armazenamento (Figura 6). O aumento da acidez foi da ordem de $23,2 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$, variando de $23,2$ a $46,4 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ após 36 meses. A interação e as reações entre os componentes existentes na aguardente podem ter provocado aumento na acidez. A fração do etanol é oxidada a acetaldeído, que por sua vez leva à formação do ácido acético. Além deste fato, o envelhecimento em barris de madeira agrega alguns elementos que favorecem o aumento da acidez, como ácidos orgânicos não voláteis, componentes secundários, taninos e vários compostos fenólicos (MENDES; MORI; TRUGILHO, 2002). Nos tratamentos em recipientes de vidro não houve variação da acidez (Figura 6).

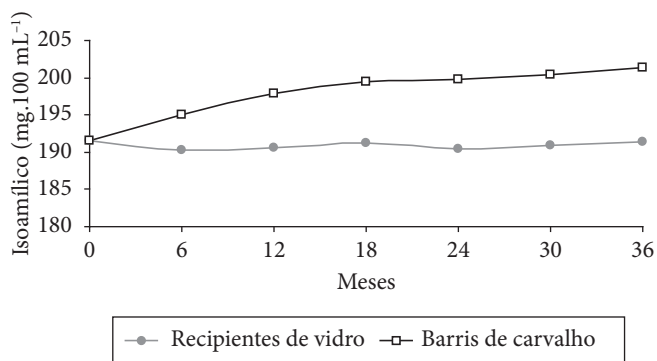


Figura 4. Variação dos teores de álcool isoamílico em função do tempo para aguardentes armazenadas em madeira e recipientes de vidro.

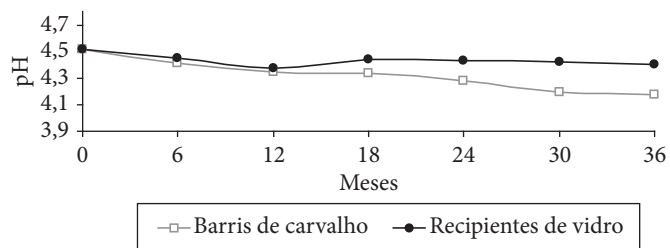


Figura 5. Variação dos valores de pH em função do tempo para aguardentes armazenadas em madeira e recipientes de vidro.

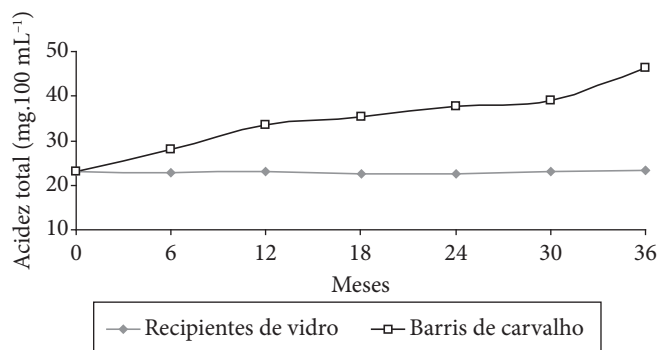


Figura 6. Variação dos teores de acidez total em função do tempo para aguardentes armazenadas em madeira e recipientes de vidro.

Teores elevados de acidez volátil na cachaça produzida estão relacionados a vários fatores, como: ao inadequado controle da fermentação, ao tipo de levedura utilizada, às condições de tratamento de caldo e, principalmente, à contaminação por bactérias na fermentação.

Os teores de acidez fixa e volátil aumentaram ao longo do tempo, uma vez que estas análises dependem dos teores de acidez total, que também apresentaram concentrações crescentes em função do tempo de armazenamento para as amostras dos barris. Assim, verifica-se que a acidez interfere nos resultados finais de qualidade das aguardentes. A acidez fixa aumentou aproximadamente $8,3 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ (Tabela 1), enquanto que a acidez volátil teve um acréscimo de $14,3 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ (Figura 7). As amostras de aguardente analisadas apresentaram teores de acidez volátil dentro do limite estabelecido pela legislação para bebida alcoólica, ou seja, valores inferiores a $150 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ de álcool anidro, expressos em ácido acético. (BRASIL, 2005).

Os valores obtidos para álcool isobutílico, durante o período de armazenamento, encontram-se nas Tabelas 1 e 2 e na Figura 8. Houve aumento discreto dos teores nas amostras armazenadas em madeira.

Observou-se um acréscimo moderado nos teores de álcool n-propílico, porém de forma progressiva, independentemente do recipiente utilizado (Figura 9). O n-propílico não é produzido durante a fermentação pelas leveduras alcoólicas, mas

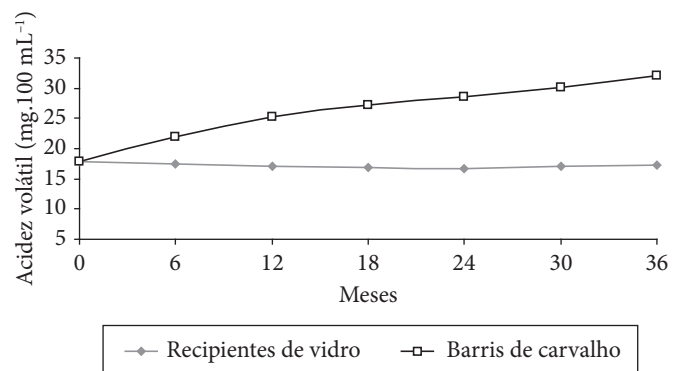


Figura 7. Variação dos teores de acidez volátil em função do tempo para aguardentes armazenadas em madeira e recipientes de vidro.

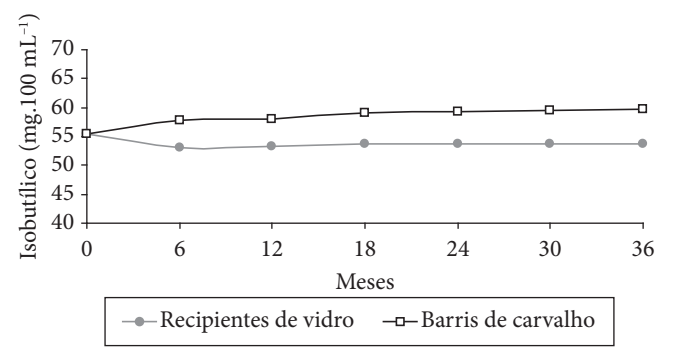


Figura 8. Variação dos teores de álcool isobutílico em função do tempo para aguardentes armazenadas em madeira e recipientes de vidro.

pode ocorrer devido às fermentações secundárias pela ação de bactérias contaminantes (MAIA, 1994).

Os teores de metanol obtidos nas aguardentes não ultrapassaram o limite permitido pela legislação, que é de 20 mg.100 mL⁻¹ (BRASIL, 2005).

A presença do metanol é indesejável na aguardente, pelas características de toxicidade, mesmo em baixas concentrações. A origem deste álcool está associada à degradação da pectina, um polissacarídeo sempre presente na cana-de-açúcar, embora com baixos teores de ocorrência.

Os teores de metanol não apresentaram diferenças quanto aos tratamentos utilizados. As variações médias foram de 0,14 e 0,42 mg.100 mL⁻¹, respectivamente, para recipientes de vidro e madeira (Figura 10).

A concentração de n-butílico nas amostras de aguardente foi em média igual a 1,05 mg.100 mL⁻¹, para ambos os tratamentos (madeira e vidro). Portanto, não houve diferença significativa entre épocas em nenhum dos tratamentos. A legislação atual estabelece quantidade não superior a 3 mg.100 mL⁻¹ (BRASIL, 2005). OS valores obtidos durante o envelhecimento para ambos os tratamentos encontram-se nas Tabelas 1 e 2 e na Figura 11.

Os teores de álcoois superiores foram obtidos pela soma dos componentes n-propílico, isobutílico e isoamílico. Houve um pequeno incremento nos teores de álcoois superiores das amostras analisadas nos barris. Este fato não foi observado para aguardentes armazenadas em recipientes de vidro. À medida que ocorreu o envelhecimento, os teores de álcoois superiores

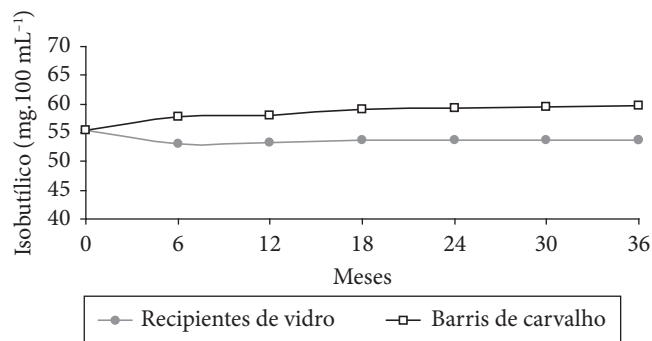


Figura 9. Variação dos teores de álcool n-propílico em função do tempo para aguardentes armazenadas em madeira e recipientes de vidro.

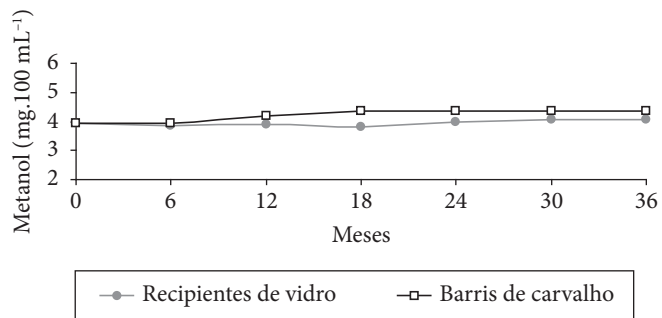


Figura 10. Variação dos teores de metanol em função do tempo para aguardentes armazenadas em madeira e recipientes de vidro.

tiveram um acréscimo médio de 18,3 mg.100 mL⁻¹ para aguardentes dos barris (Tabela 1), enquanto que houve uma redução de 2,2 mg.100 mL⁻¹ para os recipientes de vidro (Tabela 2). Estes fatos mostram que os teores dos elementos que compõem os álcoois superiores praticamente não se alteram durante o envelhecimento da aguardente.

O pequeno aumento observado nas concentrações para álcoois superiores foi devido, principalmente, ao álcool isoamílico. Os valores desse conjunto de componentes, embora elevados, não superaram o limite máximo de tolerância permitido pela legislação, ou seja, 360 mg.100 mL⁻¹. (BRASIL, 2005).

As concentrações dos coeficientes de congêneres foram obtidas pela soma dos teores da acidez volátil, acetaldeído, acetato de etila e álcoois superiores.

Os teores dos congêneres das amostras de aguardentes analisadas aumentaram com o tempo de armazenamento, devido principalmente à somatória dos componentes individuais, cujos valores aumentaram com o decorrer do tempo (Tabela 1). Observou-se que os teores dos congêneres não ultrapassaram os limites exigidos pela legislação, ou seja, de 650 mg.100 mL⁻¹ (BRASIL, 2005), mesmo quando se procedeu ao envelhecimento do produto. Foram observados aumentos médios de 70,7 e 8,9 mg.100 mL⁻¹, para aguardentes armazenadas respectivamente em barris e recipientes de vidro.

De modo geral, o etanol é oxidado a acetaldeído, que por sua vez produz o ácido acético. O etanol e o ácido acético conduzem à formação do acetato de etila e, conseqüentemente, os teores de álcoois superiores se mantêm praticamente estáveis. O aroma final da aguardente se deve à oxidação de aldeídos a ácidos e a reações entre ácidos e álcoois, formando os ésteres.

Fatores como a temperatura, a umidade do ar e a aeração do ambiente reduzem o volume e, conseqüentemente, o teor alcoólico durante o armazenamento em madeira. Vários componentes das aguardentes têm suas concentrações modificadas durante o envelhecimento, devido à evaporação parcial do etanol e da água, que pode representar 1 a 3% do volume do ano precedente (MAIA, 1994). A baixa umidade relativa do ar pode favorecer a perda de água, enquanto que a alta umidade favorece a perda de álcool dos tonéis. As perdas durante o ano dependem, além das variações climáticas, de vários outros fatores como dilatação e contração da aguardente dentro do tonel, de vazamento

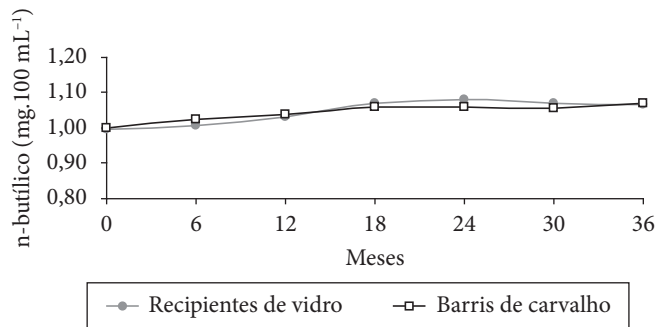


Figura 11. Variação dos teores de álcool n-butílico em função do tempo para aguardentes armazenadas em madeira e recipientes de vidro.

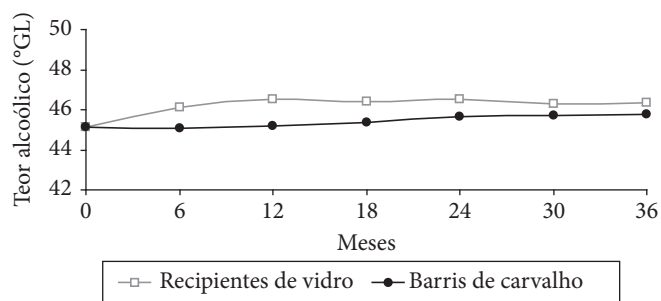


Figura 12. Variação dos teores alcoólicos em função do tempo para aguardentes armazenadas em madeira e recipientes de vidro.

e expulsão de aguardente por frestas, e conseqüente aspiração do ar por contração no resfriamento em ocorrências sucessivas, devido à inadequação de instalações e de ambiente (MIRANDA; HORII; ALCARDE, 2006).

Pelos resultados obtidos pode-se afirmar que o teor alcoólico não variou expressivamente em função do tempo de armazenamento, uma vez que a tendência seria a sua diminuição. Foi observada uma variação média do teor alcoólico de 45,14 a 45,77° GL para aguardente em madeira e de 45,14 a 46,36° GL para aguardente armazenada em vidros. Após dois anos de armazenamento houve uma tendência na estabilização da concentração de etanol em ambos os recipientes (Figura 12).

Com relação ao cobre, a sua presença em bebidas destiladas tem sido atribuída, principalmente, a problemas intrínsecos a sua produção, pois é o mais utilizado na construção de alambiques. A presença de cobre em elevadas concentrações na aguardente é altamente indesejável e indica falta de assepsia e higiene, principalmente durante as paradas.

As concentrações de cobre nas amostras foram inferiores ao limite máximo exigido pela legislação, ou seja, 5 ppm (BRASIL, 2005), como pode ser observado nas Tabelas 1 e 2. Os valores encontrados confirmam que a origem da aguardente não é de alambiques, mas de colunas contínuas de destilação, que atualmente estão presentes nas destilarias de maior capacidade de produção.

4 Conclusões

Pelos resultados obtidos, e considerando as condições utilizadas neste estudo, pode-se inferir que:

O tempo e o recipiente de armazenamento utilizados interferem nos teores dos diversos componentes presentes na aguardente produzida a partir de cana-de-açúcar. O envelhecimento também altera a composição química e a qualidade da aguardente de cana.

Houve diferença significativa entre os tratamentos utilizados, ou seja, entre as aguardentes armazenadas em barris de madeira e recipientes de vidro.

Comparando-se as diferentes épocas de amostragem, verificou-se que as aguardentes armazenadas em barris de madeira apresentaram diferenças significativas, ao nível de 95% de probabilidade, para todos os elementos analisados, com exceção do n-butílico.

As aguardentes armazenadas em recipientes de vidro não apresentaram diferenças significativas quanto às épocas de amostragem, ou seja, os teores dos elementos analisados não variaram, considerando o período de envelhecimento, com exceção da concentração de acetato de etila.

Os valores dos componentes químicos e de qualidade das amostras de aguardente de cana avaliadas não ultrapassaram os limites estabelecidos pela legislação, independentemente dos recipientes utilizados no armazenamento, por um período de três anos.

Referências bibliográficas

- AMORIM, H. V.; ZAGO, E. A.; GUTIERREZ, L. E. Método rápido para controle da fermentação e destilação. **Saccharum/STAB**, São Paulo, v. 2, n. 4, p. 31-34, 1979.
- BRASIL. Instrução Normativa nº 13, 29 jun. 2005. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília - DF, 30 jun. 2005. Seção 1, p. 3-4.
- CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA J. B. Análise descritiva quantitativa da aguardente de cana durante envelhecimento em tonel de carvalho (*Quercus alba* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, n. 2, p. 169-175, 1998.
- CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA J. B. Análise da aceitação de aguardentes de cana por testes efetivos e mapa de preferência interno. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 20, n. 1, p. 32-36, 2000.
- GOMES, F. P. **Estatística experimental**. 13. ed. Piracicaba: ESALQ, 1990. 468p.
- MAIA A. B. Componentes secundários da aguardente. **STAB**, Piracicaba, v. 12, n. 6, p. 29-34, 1994.
- 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.; HORRRI, J.; ALCARDE, A. R. Estudo do efeito da irradiação gama (Cobalto 60) na qualidade da cachaça e no tonel de envelhecimento. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 26, n. 4, p. 772-778, 2006.
- NISHIMURA, K.; MATSUYAMA, R. Maturation and maturation chemistry. In: PIGGOTT, J. R.; SHARP, R.; DUNCAN, R. E. B. **The science and technology of whiskies**. New York: Longman Scientific & Technical, 1989. p. 235-263.
- RODELLA, A. A.; BORGES, M. T. M. R. **Manual básico para o laboratório sucro-alcooleiro**. Piracicaba, 989. 225p.
- STADEN, J. F.; BOTHA, A. Spectrophotometric determination of Cu(II) with sequential injection analysis. **Talanta**, Pretoria, v. 49, p. 1099-1108, 1999.