

COMPOSTOS FENÓLICOS E CUMARINAS EM CACHAÇAS ENVELHECIDAS EM DIFERENTES MADEIRAS: UMA REVISÃO DA LITERATURA

Carolina Alves de Azevedo¹; Jeancarlo Pereira dos Anjos²

¹ Graduanda em Engenharia Química; Iniciação Científica – FAPESB; ca.alvesaze@gmail.com

² Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; jeancarlo.anjos@fieb.org.br

RESUMO

A cachaça é uma bebida, a qual sofre modificações químicas que influenciam diretamente no aroma e características sensoriais da bebida. Muitos compostos são incorporados à cachaça durante o período de envelhecimento da bebida, destacando-se os compostos fenólicos e cumarinas. Este trabalho objetiva realizar uma pesquisa bibliográfica a respeito da determinação de compostos fenólicos e cumarinas em cachaças envelhecidas em diferentes barris de madeiras, os quais são incorporados à bebida durante o envelhecimento. Por meio da pesquisa bibliográfica, foi possível observar os diferentes tipos de madeiras já utilizadas para o envelhecimento da cachaça, bem como os compostos fenólicos e cumarinas que agregam à bebida, sendo provenientes dos diferentes tipos de madeiras utilizadas. O uso de uma variedade significativa de madeiras promove a incorporação de diferentes tipos de compostos à bebida.

PALAVRAS-CHAVE: Cumarinas, compostos fenólicos, envelhecimento, cromatografia, madeiras.

1. INTRODUÇÃO

A cachaça é caracterizada, através como a aguardente de cana produzida no Brasil, com teor alcoólico de 38% a 48% em volume, a 20°C, podendo ser adicionado açúcares até 6 g/L.¹ A produção desta bebida inicia-se na lavoura de cana de açúcar, a qual, após o seu processo de colheita e moagem, é extraído o calco da cana. Seguidamente, o caldo passa por um sistema de filtração e decantação, com a finalidade de realizar a filtragem e a diluição, sendo então denominado como mosto. Posteriormente, este segue para o processo de fermentação. Nesta etapa, as leveduras atuam de forma a obter o etanol e os componentes secundários a partir do açúcar e, ao final do processo, este mosto fermentado é denominado de vinho.² Posteriormente, o vinho é encaminhado para a destilação sendo subdividido em três frações (“cabeça”, “coração”, “calda”). Vale salientar que esta separação é de acordo com a volatilidade dos compostos presentes em cada fração da destilação.³

Afim de se obter o produto final pronto para ser comercializado, é necessário que a cachaça passe por um período de descanso de, no mínimo, três meses. Porém, como etapa adicional, a bebida poderá seguir para o envelhecimento, sendo necessário um armazenamento da bebida em tonéis de madeira por um período de, no mínimo um ano.⁹ Além disso, para que a cachaça seja classificada como envelhecida, é necessário que este barril de madeira contenha no máximo 700 litros de capacidade. Durante o processo de envelhecimento, o contato da bebida com o tonel possibilita a extração de componentes das madeiras e a interação de compostos que serão responsáveis por mudanças na composição química e, conseqüentemente alteração no *flavor* e aroma característico da bebida. Os principais compostos extraídos das madeiras dos tonéis são óleos vegetais, fenóis, açúcares, glicerol, ácidos orgânicos não voláteis e substâncias tânicas.^{1,4,5,9}

Os compostos fenólicos são caracterizados por possuírem, pelo menos, um anel aromático com um grupo hidroxila ligado em sua estrutura. São as substâncias que mais interferem nas características sensoriais da cachaça e são incorporados à bebida durante o processo de envelhecimento em barris de madeiras.³ Outra classe de compostos que podem incorporar à cachaça envelhecida são as cumarinas, as quais despertam bastante interesse na avaliação da presença na bebida devido à sua toxicidade. Estas substâncias podem ser formadas por meio da ciclização do ácido *o-cumárico*, um dos compostos fenólicos que podem estar presentes em cachaças envelhecidas.^{7,6,9}

Diante disso, este trabalho teve como objetivo realizar uma pesquisa bibliográfica a respeito da determinação de compostos fenólicos e cumarinas em cachaças envelhecidas em diferentes barris de madeiras, os quais são incorporados à bebida durante o envelhecimento.

2. METODOLOGIA

Este trabalho é fundamentado em pesquisas bibliográficas, com base em trabalhos que envolveram análises quantitativas e qualitativas de compostos fenólicos e cumarinas em cachaças envelhecidas em barris de madeiras. A pesquisa bibliográfica foi realizada por meio do acesso a bancos de dados de sites como o Science Direct, Scielo, Google Acadêmico. Além disso, foram realizadas pesquisas com relação à

legislação brasileira sobre o tema cachaça, no site do MAPA (Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento). Para as pesquisas, foram utilizadas palavras-chaves como cromatografia, coumarinas, cachaça envelhecida, compostos fenólicos, barris de madeiras, sugar cane spirit, cumarinas, chromatography, considerando o período de publicação dos trabalhos de 2009 até 2014.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos materiais consultados, foi realizada uma verificação dos principais compostos fenólicos e cumarinas já encontrados em cachaças envelhecidas, bem como os principais métodos utilizados para análises destes compostos na bebida. A Tabela 1, apresenta alguns tipos de madeiras que já têm sido utilizados para o envelhecimento da cachaça, bem como os métodos de análises utilizados para a determinação de compostos fenólicos e cumarinas.

TABELA 1: Principais compostos fenólicos e cumarinas encontrados em cachaças envelhecidas.

Ref.	Madeiras ¹	Preparo das amostras	Técnica de análise	Compostos fenólicos	Cumarinas
[4]	Amendoim, Araúva, Cabreúva, Cerejeira, Carvalho europeu, Grápia, Ipê roxo, Jequitibá, Jequitibá-rosa e Pereira	Análise direta (após filtração em seringa)	HPLC-UV	ácido gálico, furfural, coniferaldeído, vanilina, ácido vanílico, sinapaldeído, siringaldeído, ácido síngico (0.26 mgL ⁻¹ – 5.49 mgL ⁻¹)	não analisadas
[5]	Jequitibá-rosa, Castanheira, Carvalho, Amburana, Louro-canela, Jatobá e Bálsamo	Análise direta (após filtração em seringa)	HPLC-DAD	Ácido gálico, catequina, ácido vanílico, fenol, ácido siringico, vanilina, siringaldeído, ácido sináptico, ácido elágico, eugenol, ácido m-cumárico, p-cumárico e o-cumárico (12.15 x 10 ⁻³ mgL ⁻¹ – 0.67 x 10 ⁻² mgL ⁻¹)	1,2-benzopirona, umbeliferona, 4-metilumbeliferona (11.10 x 10 ⁻⁴ mgL ⁻¹ - 0.19x10 ⁻² mgL ⁻¹)
[8]	Amendoim, Carvalho, Cabreúva parda, Jatobá, Canela-sassafrás, Pequi e Castanheira	SPE (extração em fase sólida)	HPLC-ESI-MS ⁿ HPLC-DAD-FLD	ácido elágico, ácido gálico, vanilina, siringaldeído, sinapaldeído, coniferaldeído, ácido vanílico, ácido síngico, quercetina, trans-resveratrol, catequina, epicatequina e miracetina (3 x 10 ⁻⁴ mgL ⁻¹ – 1 x 10 ⁻² mgL ⁻¹)	escopoletina e 1,2-benzopirona
[9]	Carvalho	Análise direta (após filtração em seringa)	HPLC-DAD	ácido gálico, catequina, ácido vanílico, fenol, ácido siringico, vanilina, siringaldeído, ácido p-cumárico, ácido sináptico, ácido o-cumárico e eugenol. (0.166 mgL ⁻¹ – 0.038 mgL ⁻¹)	1,2-benzopirona, 4-metilumbeliferona (0.058 mgL ⁻¹ – 1.169 mgL ⁻¹)
[10]	Não especificado	Análise direta (após filtração em seringa)	HPLC-DAD-FLD	ácido o-cumárico e ácido p-cumárico	1,2 - benzopirona

1- Madeiras utilizadas para o envelhecimento da cachaça

Pode-se observar que diferentes tipos de madeiras já são utilizados para o envelhecimento da cachaça, com destaque para o carvalho, jequitibá-rosa e amburana. A busca por madeiras nativas brasileiras tem sido uma prática comum entre os produtores da bebida, em substituição ao carvalho europeu, devido ao alto custo de importação de barris desta madeira.

Nota-se que o método mais utilizado para a análise de compostos fenólicos e cumarinas, em cachaça, é a cromatografia líquida de alta eficiência, podendo utilizar diferentes tipos de detectores como

detector com arranjo de diodos (DAD), detector ultravioleta-visível (UV), detector de fluorescência (FLD) e espectrômetro de massas (MS).

Os compostos fenólicos mais encontrados na composição química de cachaças envelhecidas em diferentes tipos de madeiras são o ácido gálico, vanilina, siringaldeído, ácido elágico, sinapaldeído, catequina, quercitina. Com relação à presença de cumarinas em cachaças envelhecidas, as mais estudadas são 1,2-benzopirona, umbeliferona e 4-metilumbeliferona. Vale salientar que, a presença destes compostos na bebida sofre influência do tempo de envelhecimento, a espécie da madeira, tamanho e pré-tratamento dos barris, condições ambientais e a quantidade de álcool.⁹

Segundo Zacaroni et al. (2014), a 1,2-benzopirona teve a sua maior concentração na cachaça envelhecida em barris de amburana, já a umbeliferona e 4-metilumbeliferona, em sua maior parte, não foi detectada ou se encontrava abaixo do limite de detecção, demonstrando a necessidade da utilização de técnicas mais sensíveis para a análise destes compostos. Em cachaças envelhecidas em barris de jatobá, só foi possível quantificar a presença de cumarina, dentre todos os compostos analisados. Já em barris de castanheira, os compostos mais predominantes foram o ácido gálico e elágico. Em louro-canela destacou-se a presença de catequina e eugenol. Os autores citam que, as cachaças envelhecidas em amburana, jequitibá, carvalho, bálsamo e jatobá apresentaram características similares.

Através da utilização da HPLC-DAD-FLD como método de análise, Ataíde et al. (2009), quantificaram 12 compostos, dentre eles a cumarina e a escopoletina. Salienta-se que este estudo foi complementado com análises utilizando HPLC-ESI-MSⁿ, devido à maior sensibilidade e especificidade do detector espectrométrico de massas. Os autores destacam que as amostras envelhecidas em barris de madeiras brasileiras são mais concentradas em cumarinas e catequinas, enquanto as amostras de carvalho apresentaram maiores concentrações de siringaldeído e coniferaldeído.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As cachaças envelhecidas possuem características sensoriais peculiares devido a presença de compostos fenólicos e cumarinas, os quais são incorporados à bebida durante o seu processo de envelhecimento nos tonéis de madeiras. Dessa forma, o envelhecimento possibilita agregar valor ao produto final. A substituição do carvalho por madeiras nativas brasileiras, para o envelhecimento da cachaça, tem atraído muitos produtores, devido a possibilidade de redução de custos na produção da bebida. Além das madeiras citadas neste estudo, novas madeiras têm sido cada vez mais exploradas para esta finalidade, tornando-se necessário um acompanhamento da incorporação de compostos fenólicos e cumarinas à cachaça, provenientes dos diferentes tipos de madeiras utilizadas para o envelhecimento da bebida.

5. REFERÊNCIAS

¹BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Decreto nº 6871, de 4 de junho de 2009, art. 53. Brasília, seção 4, p. 22.

²BISPO, J. **Características Físico-Químicas de Cachaças Artesanais Envelhecidas e Não Envelhecidas Produzidas e Comercializadas na Bahia**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2011.

³ANJOS, J. **Compostos Fenólicos e Carbamato de Etila: Caracterização e Quantificação em Diferentes Períodos do Envelhecimento da Cachaça em Tonel de Carvalho (*Quercus sp*)**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2010.

⁴BORTOLETTO, A.; ALCARDE, A. Cogeners in sugar cane spirits aged in casks of different woods. *Food Chemistry*, São Paulo, v. 139, p. 695-701, 2013.

⁵ZACARONI, L.; CARDOSO, M.; SANTIAGO, W.; MENDONÇA, J.; NUNES, C.; DUARTE, F. Avaliação multivariada da composição fenólica de cachaças envelhecidas em diferentes barris de madeira. *Científica*, São Paulo, v.42, Nº 2, p. 101-107, março, 2014.

⁶ZACARONI, L. **Compostos fenólicos e cumarinas: certificação de um método analítico para caracterização e quantificação em aguardentes de cana envelhecidas em barris de diferentes espécies de madeiras**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2009. Acessado em: 10 de novembro de 2020.

⁷ZACARONI, L.; CARDOSO, M.; SACCZK, A.; MORAES, A.; ANJOS, J.; MACHADO, A.; NELSON, D. Determination of phenolic compounds and coumarins in sugar cane spirit aged in different species of wood. *Analytical Letters*, v.44, p. 2061-2073, 2011.

⁸SILVA, A.; NASCIMENTO, E.; CARDOSO, D.; FRANCO, D. Coumarins and phenolic fingerprints of oak and Brazilian woods extracted by sugarcane spirit. *Journal of Separation Science*, v. 32, ed. 21, p.3681-3691, 2009.

⁹ANJOS, J.; CARDOSO, M.; SACZKA, A.; DÓREA, H.; SANTIAGO, W.; MACHADO, A.; ZACARONI, L.; NELSON, D.; Evolution of concentration of phenolic compounds in cachaça during aging in Oak. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, nº 7, p. 1307-1314, 2011.

¹⁰SANTIAGO, W.; CARDOSO, M.; ZACARONI, L.; ANJOS, J.; MACHADO, J.; DUARTE, F. **Quantificação da 1,2-benzopirona e dos ácidos orto- e para-cumáricos por HPLC com detector de arranjo de diodos e com detector de fluorescência em cachaças**. 50º Congresso Brasileiro de Química, Cuiabá- MT, 2010.