

# Análises quimiométricas entre cachaças envelhecidas e não envelhecidas, utilizando técnicas espectroanalíticas

Vitória de Andrade Freire<sup>1</sup>, Didiane Saraiva da Silva<sup>2</sup>, Helton Gomes Alves<sup>3</sup>

<sup>1,2</sup> Depto. Química Industrial, UEPB

<sup>3</sup> Depto. Engenharia Química, UFCG

Email: vitóriaqi12@hotmail.com

Submetido em 04/01/2014; Versão revisada em 24/10/2014; Aceito em 29/10/2014

## RESUMO

A cachaça é uma das bebidas mais consumidas no território brasileiro. De acordo com suas características organolépticas as cachaças podem ser classificadas em envelhecidas e não envelhecidas. A diferenciação entre as cachaças é feita de maneira subjetiva através de técnicas sensoriais. Objetivou-se a diferenciação de cachaças envelhecidas e não envelhecidas por meio de técnicas espectroanalíticas. Os resultados obtidos na Análise de Componentes Principais (PCA), no espectro bruto, permitiram analisar as principais bandas dos grupos orgânicos dos alcoóis, ésteres e aldeídos. Na PCA, foi observada a formação de agrupamentos, através da separação das bebidas. Os resultados obtidos foram satisfatórios.

**Palavras-chaves:** Cachaça Envelhecida, Técnicas Espectro analíticas, PCA.

## ABSTRACT

Brazilian white rum (*cachaça*) is one of the most consumed beverages in Brazil. According to their organoleptic characteristics, the white rums can be classified into aged or not aged. The differentiation between the types of white rum is made subjectively by sensory techniques. The differentiation of aged and not aged white rum became more objective through spectroanalytical techniques. The results obtained in the Principal Component Analysis (PCA), in the gross spectrum, enabled an analysis of the main organic groups of alcohols, esters, and aldehydes. In PCA, the formation of clusters was observed by separating the drinks. Therefore, the goal was satisfactorily achieved.

**Keywords:** Aged Brazilian white rum, Spectroanalytical Techniques, PCA.

## INTRODUÇÃO

A cachaça de alambique nasceu assim como a história colonial do Brasil no século XVI, consolidada na nossa raiz cultural. A expansão do mercado consumidor aumentou colocando a nossa bebida em concorrência com os grandes gigantes do mercado de bebidas fermento-destiladas. Por este motivo o mercado consumidor torna-se exigente, sendo necessária a introdução de técnicas sofisticadas de controle de qualidade e padronização. A produção de aguardente e cachaça

teve início no período colonial, os primeiros engenhos eram artesanais e com técnicas simples, a comercialização era feita em garrafas de vidro de tamanhos variados ou em tonéis de madeira de 100 a 200 litros, com características sensoriais diferenciadas (SEBRAE, 2008).

A composição química dos colmos é variável, pois estas quantidades de açúcares dependerão da variedade das características edafoclimáticas da região, idade do plantio, fisiologia e morfologia da cultivar.

Outras características são importantes como: tratos culturais, resistência dos híbridos a pragas e doenças, rusticidade além das etapas de processamento industrial (SEBRAE, 2008 - MANTELATTO, 2005).

Segundo o decreto nº 6.871, artigo 53, de 04 de junho da norma Brasileira (Brasil, 2009), *“cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de trinta e oito a quarenta e oito por cento em volume, a 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 seis gramas por litro”*.

De acordo com o mesmo decreto, artigo 51, *“aguardente é a bebida com graduação alcoólica de trinta e oito a cinquenta e quatro por cento em volume, a vinte graus Celsius, obtida do rebaixamento do teor alcoólico do destilado alcoólico simples ou pela destilação do mosto fermentado”*. A diferença entre a aguardente de cana e a cachaça é a origem da matéria-prima utilizada. A cachaça é obtida através do processo fermento-destilativo do caldo da cana-de-açúcar, já a aguardente poderá ser obtida de diversas matérias-primas.

Segundo o INMETRO (2009), cachaça envelhecida é aquela que possui, no mínimo, 50% de cachaça armazenada em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 litros, por um período não inferior a 1 ano. Segundo a legislação brasileira (Brasil, 2009), o tempo mínimo do processo de envelhecimento deve ser de um ano, para que a cachaça adquira as características necessárias para que possa ser enquadrada na classificação de bebida envelhecida. Ainda de acordo com a legislação o envelhecimento é uma etapa não obrigatória.

O processo de envelhecimento da cachaça em barris de madeira tem o objetivo de imprimir à cachaça características típicas e marcantes, como: compostos voláteis, teores de acetato de etila,

acetaldeído, pH, furfural, alcoóis superiores, coeficiente de congêneres e compostos fenólicos. As características organolépticas e sensoriais são definidas nas cachaças envelhecidas conforme o tipo de madeira utilizada, tempo de descanso, características da cana-de-açúcar e climáticas da região (Miranda, et al, 2008 , Alcarde, 2012, Brasil, 2005). O tipo de madeira usada para a confecção do barril onde a cachaça será envelhecida e o tempo de envelhecimento também determinam o valor de comercialização das cachaças.

Variáveis como o tipo de madeira e o tempo do processo de envelhecimento, podem conferir ou não cor às bebidas resultantes, e também imprimem diferentes valores agregados a estas bebidas. Estes fatores abrem uma brecha para fraudes relativas à autenticidade e qualidade de cachaças envelhecidas, pela adição de caramelo ou extratos de madeira. Deste modo, é clara a necessidade de métodos instrumentais e/ou sensoriais de análise para atestar a qualidade destas bebidas.

Os métodos espectroscópicos de análise são baseados na medida da quantidade de radiação produzida ou absorvida pelas moléculas ou pelas espécies atômicas de interesse (analito). Os tipos de interação mais importantes em espectroscopia envolvem transições entre diferentes níveis energéticos das espécies químicas (HOLLER, 2009).

A espectroscopia no infravermelho médio é uma técnica excelente para a caracterização de compostos orgânicos, pois cada ligação característica de um grupo funcional apresenta uma banda de vibração em uma frequência específica. No entanto, análises quantitativas utilizando esta região do espectro só foram possíveis com a utilização de técnicas quimiométricas. Metodologias utilizando esta técnica têm como característica serem não-destrutivas, rápidas e a redução ou eliminação do tratamento de amostras (BORRAGINI e FARIA, 2010).

A quimiometria é considerada uma área

interdisciplinar da química, que possibilitou o processamento e interpretação de dados de maneira mais rápida e efetiva, através da utilização de ferramentas matemáticas e estatísticas foi possível trabalhar com as informações mais significativas a respeito de uma amostra.

Podemos conceituar a quimiometria como sendo um conjunto de componentes que interagem entre si: o hardware (instrumento analítico), o software (programas para modelagem dos dados) e os dados obtidos pelo método de referência, (SANTOS, 2007). No caso deste último, os dados de referência, são usados apenas para a calibração multivariada e/ou reconhecimento de padrões supervisionado. As principais áreas de pesquisa da quimiometria são: Planejamento e otimização de experimentos; Reconhecimento de padrões, (FREITAS, 2006); Calibração multivariada, (BEEBE, 1998, TEÓFILO, 2013).

Os métodos de reconhecimento de padrões são utilizados para identificar as semelhanças e diferenças entre amostras, de forma a agrupá-las e/ou classificá-las. Estes métodos podem ser divididos em duas classes: os métodos não-supervisionados e os métodos supervisionados.

Os métodos não supervisionados analisam a existência de agrupamento dos dados sem conhecimento prévio dos membros das classes, os mais utilizados são: Análise de Agrupamentos Hierárquicos (HCA: *Hierarchical Cluster Analysis*), e a (PCA: *Principal Components Analysis*), Análise de componentes principais (PCA: *Principal Components Analysis*): (BEEBE, 1998, MATOS, 2003).

Já os métodos supervisionados são utilizados quando se tem alguma informação prévia sobre as classes sendo utilizada para a construção dos modelos, dentre estas técnicas destacam-se: LDA: (Linear Discriminant Analysis): O método do k vizinho mais próximo (KNN: k Nearest Neighbor), Método Mínimos Quadrados Parciais PLS-DA, (*Partial Least Square Discriminant Analysis*) e o

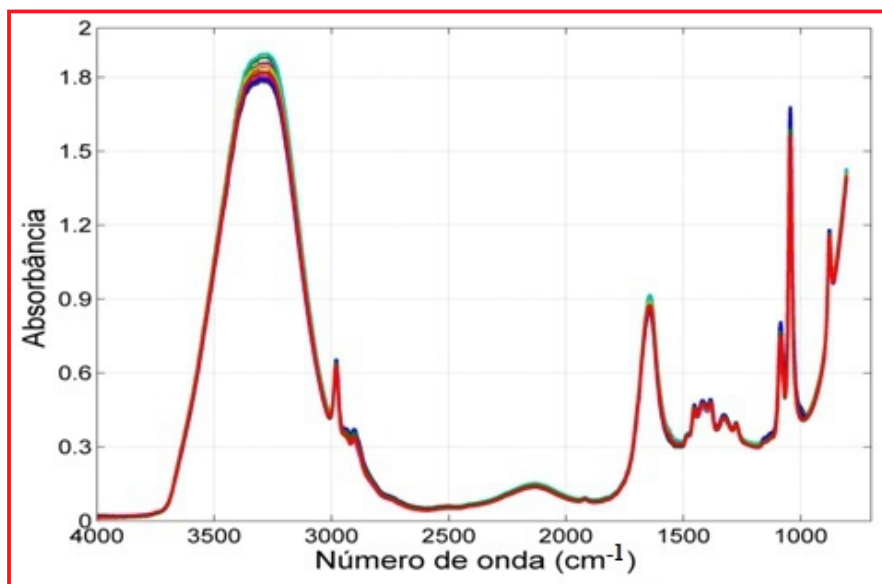
método da modelagem independente e flexível por analogia de classes (SIMCA - *Soft Independent Modeling of Class Analogies*), (DANTAS, 2010, CORREIA e FERREIRA, 2007, BEEBE, 1998). A PCA é um método matemático qualitativo de manipulação de dados que tem por finalidade principal a compactação dos dados, sendo a base para os mais variados métodos de reconhecimentos de padrão, classificação e calibração multivariada (SOUZA e POPPI, 2012, BEEBE, 1998). Com o uso da PCA é possível o modelamento, a detecção de amostras anômalas (outliers), seleção de variáveis importantes em determinado sistema, classificação e previsão (MATOS, 2003).

Neste contexto, este trabalho visa desenvolver uma metodologia rápida para a análise quimiométricas entre cachaças envelhecidas e não envelhecida utilizando técnicas espectroanalíticas, como também a distinção entre tipos de madeiras as quais foram usadas para a confecção do barril de envelhecimento.

## **METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

### **Aquisição das amostras**

Foram coletadas amostras de cachaças de diferentes marcas e regiões. Ao todo foram coletadas 17 amostras, de 11 fabricantes diferentes. De acordo com o rótulo, 8 destas cachaças eram envelhecidas e 9 não eram envelhecidas. As amostras foram acondicionadas em recipientes adequados para análise, sendo coletadas diretamente das garrafas de origem um volume suficiente para análise instrumental. Dentre as amostras coletadas havia cachaças que apresentavam uma leve coloração e outras que não apresentavam cor. O envelhecimento das cachaças está relacionada às características peculiares das bebidas como: cor, odor e sabor, além dos tipos de madeiras como: Umburana, Carvalho, Feijó, e Bálsamo. Vale salientar que as amostras brancas nem sempre são transparentes, existem bebidas



**Figura 1: Espectros na região do MID das cachaças envelhecidas e não-envelhecidas analisadas. Fonte: Própria (2013)**

que possuem coloração, pois as características edafoclimáticas também são um fator importante quanto às suas características sensoriais e coloração.

### Registro dos espectros

Os espectros das 17 amostras foram registrados utilizando espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 400 e o acessório HATR, na região espectral de 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 8  $\text{cm}^{-1}$  e 16 varreduras.

### Análises dos espectros

As amostras sofreram um tratamento estatístico com o pacote de programas estatísticos Unscrambler® versão 7.8 e matlab® 2010.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Análise dos espectros MID

Na Figura 1, podemos visualizar os espectros sem nenhum pré-tratamento espectral, obtidos na região espectral de 650 a 4000 nm das 17 amostras de cachaças coletadas.

Como podemos observar não é possível distinguir entre os dois tipos de cachaças unicamente a partir dos espectros. Ou seja, são apresentados os mesmos picos de absorção tanto

para as cachaças que sofreram processo de envelhecimento quanto para as que não foram submetidas a este processo. Deste modo foi realizada uma análise por componentes principais (PCA) na tentativa de discriminar estes dois grupos.

Ao visualizar o espectro obtido na região MID com a faixa espectral de 650 a 4000 nm, como podemos observar que não é possível realizar uma leitura na qual seja possível distinguir as bebidas normais

ou envelhecidas somente através dos espectros. Através das ferramentas quimiométricas adequadas aliada a pacotes de softwares adequados e munidos de programas estatísticos e matemáticos compatíveis com cada objetivo é possível realizar tal distinção. O espectro na região distante é composto pelo resultado da transmitância e absorvância da luz através da sobreposição e combinações vibracionais das moléculas pertencente a grupos funcionais orgânicos como:  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NH}$ ,  $-\text{OH}$  e  $\text{SH}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{O}-\text{H}$ , esses grupos são importantes na análise espectral e cada um são representados em regiões específicas do espectro (Figura 1). De acordo com análise do espectro podemos visualizar algumas bandas de absorção, a banda representando o  $\text{C}=\text{O}$ , a absorção do grupo orgânico dos anidridos carboxílicos e das imidas na região compreendida entre (1818-1720)  $\text{cm}^{-1}$ , na região de 3040  $\text{cm}^{-1}$  podemos encontrar a banda  $\text{C}-\text{H}$ . Uma análise mais detalhada poderemos encontrar facilmente a banda representando o espectro dos alcoóis na região: uma banda intensa entre 1000 e 1260  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do metanol; as bandas dos grupos orgânicos dos alcoóis são largas e fáceis de identificar; podemos também encontrar a banda do  $\text{CH}_2$  na região aproximada em 2853  $\text{cm}^{-1}$ .

A intensidade das bandas pode ser expressa como transmitância (T) ou absorvância

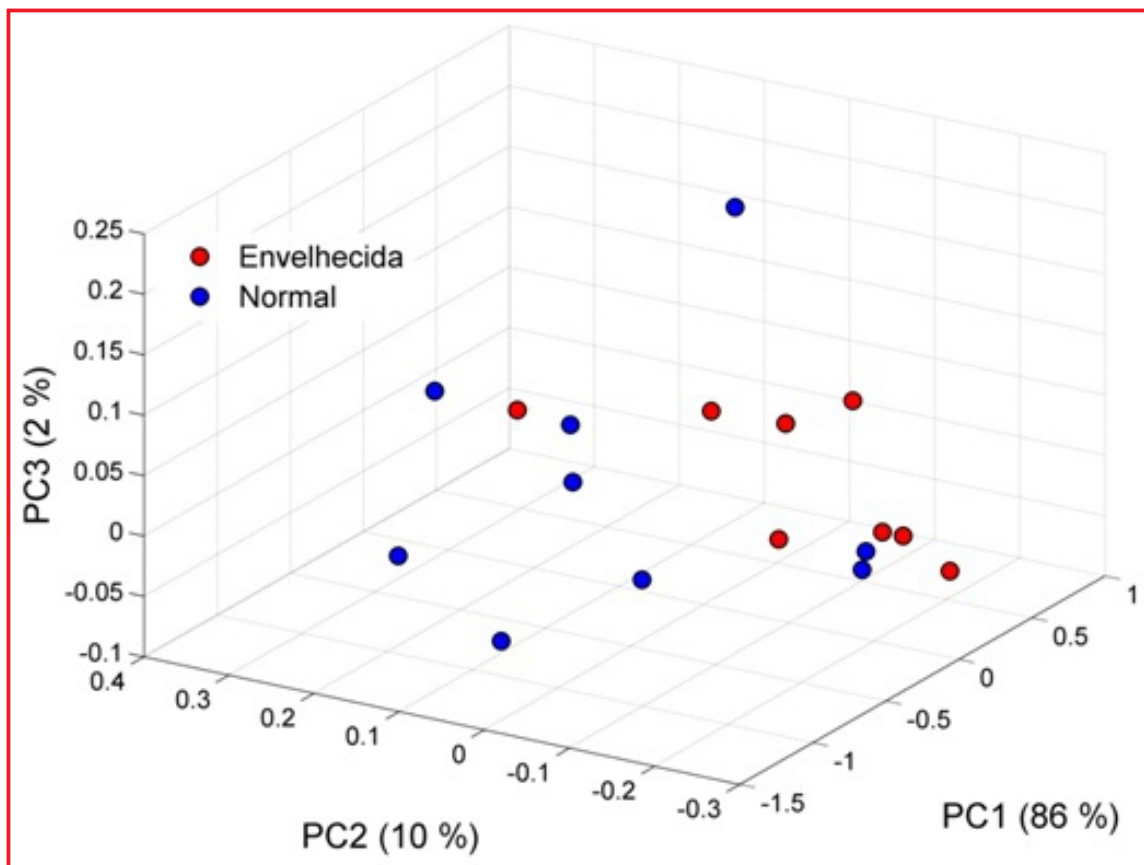


Figura 2: Escores de PC1, PC2 versus PC3

Fonte: Própria (2013)

(A), através de comprimentos de onda característicos a cada grupo orgânico, é comum utilizarmos os termos semiquantitativos (bandas de absorção F = fracas, m = médio, f = fracas). De acordo com SILVERSTEIN *et al* (2010), podemos estimar a frequência das deformações axiais pela aplicação da lei de Hooke. Neste caso, os dois átomos e a ligação entre eles são tratados como um oscilador harmônico simples formando por duas massas ligadas por uma mola, sendo que esta lei estabelece a relação entre a frequência de oscilação, as massas atômicas e a constante de força de ligação.

A utilização de gráficos PCS tem por propósito auxiliar a exploração de características de foro químico e biológico das espécies envolvidas em cada agrupamento da amostra segregado após a PCA (CORREIA e FERREIRA, 2007).

### Análises em componentes principais

O banco de dados composto pelos espectros registrados foi submetido a uma Análise por componentes principais (PCA). Inicialmente a PCA foi construída com os dados brutos e devido aos

bons resultados obtidos, nenhum pré-tratamento espectral foi utilizado. Os resultados da PCA obtida com os dados brutos são apresentados a seguir. A Figura 2 apresenta o gráfico dos escores de PC1, PC2 versus PC3.

Neste gráfico podemos observar uma clara separação entre os dois grupos de cachaça. Nos escores positivos de PC2 ficaram agrupadas as cachaças não envelhecidas (em vermelho), já nos escores negativos de PC2, PC3 ficaram alocadas as cachaças que passaram por um processo de envelhecimento (em azul). Na PC2, podemos observar que algumas amostras das bebidas não envelhecidas estão separadas nesta PC2; isto se deve ao processo de descanso fazendo com que a cachaça adquira traços do recipiente, o qual acentua suas características organolépticas. O número ideal de componentes principais utilizadas para a análise em componentes principais (PC's) foi 8. No entanto podemos notar que a PC1 explica 45% dos dados enquanto a PC2 explica 38% dos dados, totalizando uma variância explicada de 83% dos dados. As outras 6PC's explicam apenas 17% dos dados. De modo que com apenas 2PC's é possível



fazer a distinção entre as cachaças envelhecidas e não-envelhecidas.

## CONCLUSÕES

A espectroscopia no infravermelho aliada às técnicas quimiométricas é uma poderosa ferramenta para a diferenciação entre cachaças que passaram ou não por processo de envelhecimento. Esta ferramenta pode ser utilizada para fiscalização no sentido de detectar cachaças que estejam sendo vendidas como envelhecidas e que na verdade não tenham passado por um processo de envelhecimento. A metodologia desenvolvida, utilizando a espectroscopia no infravermelho e técnicas quimiométricas, é rápida, prática e leva a resultados precisos.

A partir de um banco de dados mais robusto, ou seja, com mais variedade de amostras, será possível construir modelos SIMCA, PLS-DA entre outros, capazes de classificar amostras desconhecidas com relação a passagem destas por um processo de envelhecimento ou não.

## REFERÊNCIAS

SEBRAE. **Cachaça Artesanal**. Estudos de mercado SEBRAE/ESPM 2008.

MANTELATTO, P. E. **Estudo do processo de cristalização de soluções impuras de sacarose de cana-de-açúcar por resfriamento**. 272 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2005.

BRASIL. Decreto nº 6.871, de 4 de Julho. Regulamenta a Lei nº 8.918, de 14 de Julho de 1994, 2009.

INMETRO. Portaria n.º 276 de 24 de setembro de 2009. Disponível, em: [www.INMETRO.com.br](http://www.INMETRO.com.br). Acesso em 12/03/2014.

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

ALCARDE, A. R.; MONTEIRO, B. M. S.; BELLUCO, A. E. S.; Composição química de aguardentes de cana-de-açúcar fermentadas por diferentes cepas de levedura *saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, vol. 35, n. 8, p. 1612-1618, 2012.

BRASIL. Instrução Normativa nº13, de 29 de junho de

2005 do Ministro da Agricultura, publicada no Diário Oficial da União de 30 de junho de 2005.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S.R. **Princípios de Análise Instrumental**, 6a ed. Bookman: Porto Alegre, 2009.

BORRAGINI, M. C.C.; FARIA J. B. Envelhecimento de cachaça sob circulação forçada e aeração. **Alimentos e Nutrição**, vol.21, n.1, p. 25-30, Mar. 2010.

SANTOS, M. F. P. **Desenvolvimento e validação de métodos de espectroscopia no infravermelho próximo e médio para caracterização de lamas de ETAR para Uso Agrícola**. Dissertação (mestrado em Engenharia Biológica). Universidade Técnica de Lisboa, Portugal, 2007.

FREITAS, S. K. B. **Uma metodologia para screening analysis de sucos cítricos utilizando um analisador automático em fluxo-batelada, espectrometria UV-VIS e técnicas quimiométricas**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, PB, 2006.

BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M.B.; **Chemometrics: A Practical Guide**. New York, John Wiley & Sons, 1998.

TEÓFILO, R. F. **Métodos Quimiométricos: Uma Visão Geral- Conceitos básicos de quimiometria**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Vol. 1, 2013.

MATOS, G. D. ; PEREIRA-FILHO, J.; POPPI, R. Análise exploratória em química analítica com emprego de quimiometria: PCA e PCA de imagens. **Revista Analítica**. vol. 1, n. 6, p. 51-54, 2003.

DANTAS, H.V. **Triagem da qualidade de amostras de GNV usando espectrometria NIR e quimiometria**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2010.

SILVESTEIN, R. M, WEBSTER, F.X, KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de compostos Orgânicos**. Tradução de Ricardo Bicca de Alencastro – (Reimpreso), Rio de Janeiro: LTC, 2010.

CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M.; Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova na Escola**, vol. 30, no. 2, p. 481-487, 2007.

SOUZA, A. M, POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Química Nova na Escola**, vol. 35, No. 1, 223-229, 2012.