



AVALIAÇÃO COMPARATIVA DO PERFIL FÍSICO QUÍMICO E DOS COMPOSTOS FENÓLICOS EM CACHAÇAS ENVELHECIDAS EM BARRIS DE CARVALHO AMERICANO NOVO E DE REUSO

Antonia I. Fernandes¹, Maria G. Cardoso¹; Wilton A. Santos¹; Wilder D. Santiago¹; Adelir Aparecida Saczk¹

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais, Brasil
adelir@ufla.br

Palavras-Chave: Envelhecimento, Reuso de barris, Composição química.

Introdução

De acordo com a Portaria nº 539, de 26 de dezembro de 2022, a cachaça é definida como a bebida brasileira fabricada pela fermento-destilação do caldo de cana-de-açúcar crua e com graduação alcoólica entre 38 e 48% v/v a 20 °C. Sua cadeia produtiva é responsável pela geração de milhares de empregos, diretos e indiretos, e sua comercialização movimenta mais de US\$17 mi a partir da comercialização nacional e importação de diferentes produtos registrados, como cachaça e seus derivados, para 76 países distintos (Brasil, 2022; Brasil, 2026).

O processo de envelhecimento desse destilado, embora não obrigatório, garante a maximização do valor agregado e do perfil sensorial do produto, justificado pela extração e transformação de compostos químicos presentes a partir da interação ocorrida entre a superfície do barril e a bebida. Assim como a qualidade do destilado a ser envelhecido, a procedência do barril e o número de ciclos de reuso são fatores de forte influência na qualidade do produto, uma vez que esses podem reagir com a disponibilidade e a efetividade de extração de compostos orgânicos a serem incorporados, como os fenólicos e o glicerol (Castro, 2020).

No envelhecimento de cachaças, é muito utilizado barris fabricados em espécies de carvalhos, tanto americano como europeu, por apresentarem características físicas, químicas e mecânicas desejáveis, além de alta durabilidade (Cardoso, 2026). Pelo alto custo da importação de barris de carvalho, comumente, observa-se a reutilização de recipientes de madeira para o envelhecimento de diversos lotes de cachaças. Nesse cenário, faz-se importante o estudo de bebidas envelhecidas em barris já utilizados, a fim de compreender a influência desse fator na composição química da bebida, garantindo um produto de alta qualidade atrelado a viabilidade econômica relacionada aos barris.

Esse trabalho objetivou analisar o perfil físico-químico e a composição fenólica em amostras de cachaças envelhecidas em barris de carvalho americano novos e de reuso, a fim de analisar como os ciclos de uso dos recipientes podem influenciar na composição química do destilado final.



Material e Métodos

As cachaças foram coletadas na Engarrafadora Estiva, localizada no distrito de Abreus, Alto Rio Doce, Minas Gerais, Brasil. Todas as amostras foram obtidas do mesmo processo de fermento-destilação e envelhecidas em barris de carvalho americano novo e reutilizado por um ano (por 2 vezes) com capacidade para 200 L. Ambos os barris foram obtidos em uma tanoaria localizada no estado do Rio de Janeiro. Além das amostras envelhecidas, foi obtida uma amostra-controle, composta pela amostra mantida em toneis de inox. Após a coleta, as amostras foram enviadas para o Laboratório de Análise de Qualidade de Aguardente da Universidade Federal de Lavras e mantidas sob condições ambientes até o procedimento analítico.

Os perfis físico-químicos das amostras foram determinados a partir da Instrução Normativa nº 24, de 8 de setembro de 2005, onde foram mensurados parâmetros como graduação alcoólica, acidez volátil, ésteres totais, aldeídos totais, açúcares totais, cobre, furfural e glicerol. As concentrações de álcoois superiores (3-metilbutan-1-ol, 2-metilpropan-1-ol e propan-1-ol) e contaminantes (metanol, butan-1-ol e butan-2-ol) presentes nas amostras foram determinadas por cromatografia em fase gasosa, pelo método proposto por Vilela *et al.* (2007), enquanto as concentrações de 2-propenal (acroleína) e carbamato de etila foram determinadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), aplicando métodos estabelecidos por Anjos *et al.* (2011) e Machado *et al.* (2013), respectivamente.

As concentrações de fenólicos totais nas amostras foram mensuradas utilizando o método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu, com modificações propostas por Rodrigues e colaboradores (2016), utilizando uma curva de calibração de ácido gálico em concentrações entre 5 e 200 mg L⁻¹, e resultados expressos em miligramas-equivalente de ácido gálico por litro (mgEq a.g. L⁻¹). A quantificação desses compostos, de forma individual, foi realizada a partir do método proposto por Santiago *et al.* (2017), por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). As amostras foram previamente filtradas utilizando membranas filtrantes de polietileno 0,45 µm e injetadas no sistema cromatográfico em triplicatas. A identificação e quantificação dos fenólicos presentes foi realizada pela comparação dos tempos de retenção dos compostos presentes nas amostras e na curva analítica padrão em concentrações entre 10 e 500 µg L⁻¹. Os padrões utilizados para comparação foram: ácido gálico, catequina, ácido vanílico, fenol, ácido sirínico, vanilina, siringaldeído, ácido p-cumárico, ácido sinápico, cumarina, 4-metilumbeliferona e ácido o-cumárico.

A concentração de glicerol nas amostras foi determinada segundo método de Amerine e Ough (1980), com modificações realizadas por Alvarenga *et al.* (2023). A análise foi realizada em triplicata, com leituras espectrofotométricas em comprimento de onda equivalente a 420 nm. As concentrações foram determinadas pela comparação da curva-padrão de glicerol, em concentrações entre 1,0 e 100 mg L⁻¹.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para os parâmetros exigidos pela legislação vigente para a amostra controle e amostras envelhecidas.

Tabela 1: Perfis físico-químicos da amostra controle e das amostras envelhecidas em barris de carvalho americano de primeiro uso e de reuso.

Parâmetro	Controle	Primeiro Uso	Reuso	Limite
Grau alcoólico ¹	45,11	43,96	43,38	38,0 - 48,0
Acidez volátil ²	66,97	87,56	157,01	150,0
Ésteres totais ²	58,93	73,10	116,14	200,0
Aldeídos totais ²	8,56	9,50	11,97	30,0
Propan-1-ol ²	36,94	37,67	69,72	-
2-metilpropan-1-ol (Isobutílico) ²	48,37	51,86	47,69	-
3-metilbutan-1-ol (Isoamílico) ²	111,79	212,33	161,92	-
Álcoois superiores ²	197,1	301,86	279,34	360,0
Furfural ²	0,38	0,91	4,15	5,0
Açúcares totais ³	ND	ND	ND	6,0
Coeficientes de congêneres ²	331,94	472,49	568,60	200,0 - 650,0

1: % em v/v a 20 °C; 2: mg 100 mL⁻¹ de álcool anidro (a.a.); 3: g L⁻¹; ND: não detectado.

Para as três amostras, a graduação alcoólica manteve-se entre 43,38 e 45,11 % v/v a 20 °C, estando, assim, de acordo com a legislação vigente (Brasil, 2022). Em relação a acidez volátil, apenas a amostra controle e a amostra envelhecida em barris de primeiro uso estiveram de acordo com a legislação, enquanto a amostra envelhecida em barril de reuso extrapolou o limite máximo para esse parâmetro (150 mg 100 mL⁻¹ a.a.). Em cachaças envelhecidas, é esperado o aumento da acidez volátil, justificado pela extração de compostos de natureza ácida e transformação de compostos químicos presentes na bebida por reações de oxidação, por exemplo (Santiago *et al.*, 2017; Cardoso, 2026; Castro *et al.*, 2023). Os resultados encontrados nesse trabalho convergem com a hipótese do aumento da acidez, uma vez que o menor teor ácido foi encontrado na amostra controle. Uma possível explicação para o aumento desse parâmetro na amostra mantida em barril reutilizado pode ser a oxidação do etanol, que forma acetaldeído como produto intermediário, e posterior oxidação.

Os álcoois superiores, determinado pelo somatório dos álcoois propano-1-ol, 2-metilpropan-1-ol e 3-metilbutan-1-ol, comumente conhecidos por álcoois propílico, isobutílico e isoamílico, respectivamente, apresentam limite máximo estabelecido em 360 mg 100 mL⁻¹ a.a. Assim como os ésteres e aldeídos, que apresentam limites máximos equivalentes a 200 e 30 mg 100 mL⁻¹ a.a., respectivamente, são significativamente responsáveis pelas características sensoriais do produto, conferindo aromas frutados, florais e amendoados a bebida, por exemplo.



No entanto, em altas concentrações, podem influenciar negativamente pela contribuição de notas desagradáveis e até mesmo mal-estar para o consumidor (Cardoso, 2026).

O furfural e o hidroximetilfurfural, formado pela decomposição térmica de pentoses e hexoses, respectivamente, são compostos facilmente incorporados em diversas etapas da produção: pela obtenção do mosto a partir da moagem de cana-de-açúcar queimada, no processo de destilação, como aquecimento do mosto em fogo direto, no processo de envelhecimento, e a partir do armazenamento da bebida em barris (Masson *et al.*, 2007; Castro, 2020). Por serem utilizadas amostras obtidas do mesmo processo de fermento-destilação, pode-se inferir que o aumento do furfural nas amostras envelhecidas foi oriundo do processo de destilação. O barril de reuso apresentou maior concentração desse composto na bebida, sendo justificado por um possível processo de tosta do barril.

A Tabela 2 indica as concentrações dos contaminantes orgânicos e do composto inorgânico cobre nas amostras de cachaças. Todos os parâmetros mantiveram-se de acordo com o proposto na legislação brasileira.

Tabela 2: Perfis físico-químicos (contaminantes) e de cobre na amostra controle e nas amostras envelhecidas em barris de carvalho americano de primeiro uso e de reuso.

Parâmetro	Controle	Primeiro Uso	Reuso	Limite
Cobre ¹	0,46	0,63	0,93	5,0
Metanol ²	ND	2,91	2,37	20,0
Butan-2-ol ²	ND	0,71	7,50	10,0
Butan-1-ol ²	ND	0,43	0,39	3,0
Carbamato de etila ³	26,34	39,80	55,45	210,0
Acroleína ²	ND	ND	ND	5,0

1: mg L⁻¹; 2: mg 100 mL⁻¹ de álcool anidro (a.a.); 3: µg L⁻¹; ND: não detectado.

Observa-se pelos dados descritos que todas as amostras estavam dentro dos Parâmetros de Identidade e Qualidade exigidos pela Legislação Vigente (BRASIL, 2022), implicando que a cachaça é de boa qualidade, podendo assim dar sequência nas pesquisas.

As Figuras 1 e 2 indicam as concentrações de fenólicos totais e de glicerol obtidas para as amostras a partir dos métodos espectrofotométricos aplicados, enquanto a Tabela 3 indica a concentração de fenólicos, em mg L⁻¹, em cada amostra envelhecida.

Figuras 1 e 2: Concentrações de fenólicos totais, expressos em mgEq a.g. L⁻¹, e de glicerol, expressos em mg L⁻¹, obtidas por técnicas espectrofotométricas.

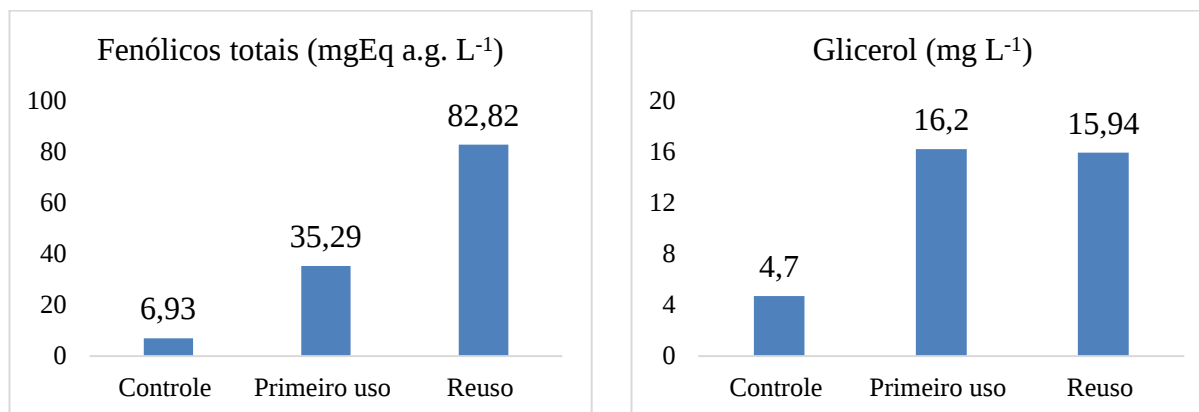


Tabela 3: Concentrações de fenólicos, em mg L⁻¹, em cachaças envelhecidas em barris de carvalho americano de primeiro uso e de reuso.

Amostras	Controle	Novo	Reuso	LD	LQ
Ácido gálico	0	10,33	8,74	0,03	0,11
Catequina	0	35,32	0,18	0,03	0,12
Ácido vanílico	0	6,55	ND	0,02	0,1
Fenol	0	72,58	ND	0,03	0,11
Ácido siríngico	0	1,85	< LQ	0,04	0,14
Vanilina	0	14,70	0,09	0,02	0,09
Siringaldeído	0	32,84	2,55	0,03	0,09
Ácido p-cumárico	0	83,13	ND	0,02	0,09
Ácido sinápico	0	3,62	ND	0,03	0,1
Coniferaldeído	0	7,34	0,19	0,04	0,14
Cumarina	0	6,19	ND	0,02	0,08
4-metilumbeliferona	0	5,09	ND	0,03	0,11
Ácido o-cumárico	0	1,06	ND	0,2	0,07
Total (mg L ⁻¹)	0	280,60	11,84	-	-

ND: não detectado; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação.

As maiores concentrações de fenólicos foram identificadas na amostra mantida em barril de primeiro uso, corroborando com a hipótese que a extração ocorre mais rápida e efetivamente em barris novos do que em barris de reuso, uma vez que há maior disponibilidade de compostos extrativos. Essa disponibilidade decresce de acordo com o número de ciclos de envelhecimento que o barril é submetido. Outro fator que pode influenciar nessa extração é a graduação alcoólica do destilado, uma vez que a degradação hidrolítica da madeira, que garante a formação de compostos, exige água (Rodrigues *et al.*, 2016; Cardoso, 2026).



A amostra controle, não envelhecida, indicou a presença de fenólicos pelo teste de Folin-Ciocalteu, enquanto pelo método cromatográfico, não indicou a presença desses. Rodrigues *et al.* (2016) explicaram que esse fenômeno é justificado pela não-seletividade do reagente de Folin-Ciocalteu, o qual é capaz de reagir com outros compostos, como ésteres, ocasionando a superestimação dos resultados reais.

O glicerol é um composto formado durante o processo de fermentação do mosto e que pode ser maximizado durante o processo de envelhecimento, a partir da extração de compostos da madeira e pela transesterificação de ácidos graxos presentes (Alvarenga *et al.*, 2023; Bortoletto, 2016). A maior concentração desse composto foi identificada na amostra mantida em barril novo, justificada pela maior capacidade de extraíveis de compostos relacionados ao aumento desse e maior interação entre a bebida e a superfície porosa.

Conclusões

Os resultados obtidos para as análises físico-químicas indicaram diferenças substanciais entre as condições de envelhecimento, indicando que os ciclos de uso do barril influenciam diretamente na concentração de congêneres de interesse. A análise cromatográfica de identificação de fenólicos e análise espectrofotométrica de glicerol, por sua vez, indicaram maior extração desses compostos em barris de primeiro uso, justificada pela maior disponibilidade desses na superfície da madeira. Em barris reutilizados, a disponibilidade de compostos químicos tende a decrescer em função do número de ciclos. Novos estudos relacionados ao número máximo de ciclos de envelhecimento são fundamentais para identificar o limite de reuso, garantindo a qualidade constante da bebida envelhecida.

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG, projetos PPE 0035/2023 e APQ 090/2025), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq projeto 311183/2022) e ao Centro de Referência em Análise de Qualidade de Cachaça (CRAQC - UFLA).

Referências

- ALVARENGA, G. F.; MACHADO, A. M. R.; BARBOSA, R. B.; FERREIRA, V. R. F.; SANTIAGO, W. D.; TEIXEIRA, M. L.; NELSON, D. L.; CARDOSO, M. G. Correlation of the presence of acrolein with higher alcohols, glycerol, and acidity in cachaças. **Journal of Food Science**, 88(4):1753-1768, 2023.
- AMERINE, M. A.; OUGH, C. S. 1980. **Methods for analysis of musts and wines**. Wiley, New York.
- ANJOS, J. P.; CARDOSO, M. G.; SACZK, A. A.; ZACARONI, L. M.; SANTIAGO, W. D.; DÓREA, H. S.; MACHADO, A. M. R. Identification of ethyl carbamate during the aging of cachaça in an oak barrel (*Quercus* sp.) and a glass vessel. **Química Nova**, 34, 874-878, 2011.
- BORTOLETTO, A. M.; CORREA, A. C.; ALCARDE, A. R. Fatty acid profile and glycerol concentration in cachaças aged in different wood barrels. **Journal of The Institute of Brewing**, 122 (2), 293-298, 2016.



BRASIL. 2022. Ministério da Agricultura e Pecuária (MAP). **Portaria MAPA nº 539 de 26 de dezembro de 2022. Estabelece os Padrões de Identidade e Qualidade da aguardente de cana e cachaça.** 2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. **Anuário da Cachaça 2026: ano de referência 2025.** Brasília: MAPA/SDAV, 2025. 44 p.

CARDOSO, M. G. **Produção de aguardente de cana.** 5 ed. Lavras: Editora da UFLA. 2026.

CASTRO, M. C. **Caracterização química e sensorial do grau de maturação de cachaça envelhecida em toneis novos de carvalho: avaliação dos compostos fenólicos marcadores de envelhecimento.** 2020. 90f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz. Piracicaba – SP, 2020.

CASTRO, M. C.; SILVELLO, G. C.; CORNIANI, L. S.; ACEVEDO, M. S. M. S. F.; PEREIRA, A. A. M.; ALCARDE, A. R. Maturation-related phenolic compounds in cachaça aged in oak barrels: influence of reuse. **Wood Material Science & Engineering**, 2023.

MACHADO, A. M. R.; CARDOSO, M. G.; SACKZ, A. A.; ANJOS, J. P.; ZACARONI, L. M.; DOREA, H. S.; NELSON, D. L. Determination of ethyl carbamate in cachaça produced from copper stills by HPLC. **Food Chemistry**, 138, 1233-1238, 2013.

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. **Ciencia e agrotecnologia**, 31(6), 1805-1810, 2007.

RODRIGUES, L. M. A.; CARDOSO, M. G.; SANTIAGO, W. D.; SOARES, L. I.; PASSAMANI, F. R.; SANTIAGO, J. A.; LIRA, N. A.; NELSON, D. L.; BATISTA, L. R. Phenolic extracts of cachaça aged in different woods and quantifying antioxidant activity and antifungal Properties. **Journal of the Institute of Brewing**, 122 (4), 644-652, 2016.

SANTIAGO, W. D.; CARDOSO, M. G.; NELSON, D. L. Cachaça stored in casks newly constructed of oak (*Quercus* sp.), amburana (*Amburana cearensis*), jatoba (*Hymenaeae carbouril*), balsam (*Myroxylon peruiferum*) and peroba (*Paratecoma peroba*): alcohol content, phenol composition, colour intensity and dry extract. **Journal of the Institute of Brewing**, 123, 232-241, 2017.

VILELA, F. J.; CARDOSO, M. G.; MASSON, J.; ANJOS, J. P. Determinação das composições físico-químicas de cachaças do Sul de Minas Gerais e suas misturas. **Ciência e Agrotecnologia**, 31 (4), 1089-1094, 2007.