

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA - IQB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA - PPGQB

JOSÉ RICARDO HONÓRIO DE MENDONÇA FILHO

**EFEITO DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO NA COMPOSIÇÃO INORGÂNICA,
CAPACIDADE ANTIOXIDANTE E FENÓLICOS TOTAIS EM CACHAÇAS
DURANTE O PROCESSO DE ENVELHECIMENTO EM BARRIS DE DIFERENTES
MADEIRAS**

MACEIÓ-AL
Novembro de 2014

JOSÉ RICARDO HONÓRIO DE MENDONÇA FILHO

**EFEITO DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO NA COMPOSIÇÃO INORGÂNICA,
CAPACIDADE ANTIOXIDANTE E FENÓLICOS TOTAIS EM CACHAÇAS
DURANTE O PROCESSO DE ENVELHECIMENTO EM BARRIS DE DIFERENTES
MADEIRAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química e Biotecnologia, da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química Analítica e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Josué Carinhanha Caldas Santos

Coorientador: Prof. Dr. João Nunes de Vasconcelos

MACEIÓ-AL

Novembro de 2014

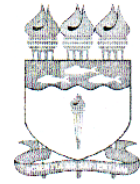
Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Maria Helena Mendes Lessa

- M539e Mendonça Filho, José Ricardo Honório de.
Efeito do tempo de armazenamento na composição inorgânica, capacidade antioxidante e fenólicos totais em cachaças durante o processo de envelhecimento em barris de diferentes madeiras / José Ricardo Honório de Mendonça Filho. – Maceió, 2014.
139 f. : il
- Orientador: Josué Carinhanha Caldas Santos.
Coorientador: João Nunes de Vasconcelos.
Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2014.
- Bibliografia: f. 115-122.
Apêndices: f. 123-137.
Anexo: f. 138-139.
1. Cachaça – Química analítica. 2. Elementos inorgânicos. 3. Compostos fenólicos totais. 4. Capacidade antioxidante. 5. Química – Análise de correlação. 6. RMN ¹H. I. Título.

CDU: 543.062



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone/Fax: (82) 3214-1144
email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Dissertação de Mestrado de **José Ricardo Honório de Mendonça Filho**, intitulada: **“Efeito do Tempo de Armazenamento na Composição Inorgânica, Capacidade Antioxidante e Fenólicos Totais em Cachaças durante o processo de Envelhecimento em Barris de Diferentes Madeiras”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 28 de novembro de 2014, às 09h, na Sala de Reuniões do IQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Josué Carinhanha Caldas Santos
Orientador (PPGQB/IQB/UFAL)

Prof. Dr. João Nunes de Vasconcelos
Coorientador (CTEC/UFAL)

Prof. Dr. Janaina Heberle Bortoluzzi
(PPGQB/IQB/UFAL)

Prof. Dr. Mauro Korn
(DCET/UNEB)

AGRADECIMENTOS

A Deus;

À minha família e aos meus familiares pelo carinho e confiança;

Ao meu orientador professor Dr. Josué Carinhanha, pelo apoio, orientação, confiança e amizade construída nesse período de trabalho;

Ao meu coorientador professor Dr. João Nunes de Vasconcelos por todo o apoio e contribuição para o desenvolvimento do trabalho;

À Nunes e Góes Beneficiamento e Comércio de Bebidas Ltda (Cachaça Engenho Nunes) pela colaboração na cessão das amostras e todo o apoio necessário durante o desenvolvimento deste trabalho acadêmico;

À professora Dr^a. Maria das Graças Korn (UFBA), que contribuiu com a parte experimental desse trabalho;

Às colegas Isa, Milena, e Laís que me deram todo o suporte na parte experimental na UFBA;

A todos os professores e amigos do LINQA, que tive a oportunidade de conviver e contribuíram com a amizade e incentivo para o desenvolvimento deste trabalho;

Aos meus amigos Karine Matos, Leandro Duarte, parceiros de batalha, que sempre me apoiaram e incentivaram no desenvolvimento do trabalho;

A todos os professores e funcionários do IQB que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação;

E a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para mais esta conquista na minha vida.

RESUMO

A cachaça é responsável pelo segundo maior mercado de bebida alcoólica do Brasil e o terceiro maior mercado de destilado do mundo. Motivado pela expansão do mercado externo, existe a preocupação em analisar os compostos orgânicos e inorgânicos da cachaça, com o objetivo de garantir padrões de qualidade. Visando observar o comportamento da aguardente de cana antes e durante o envelhecimento, o objetivo desse trabalho foi avaliar alguns parâmetros das amostras de cachaça em processo de envelhecimento barris de 20 L de diferentes madeiras (bálsamo, carvalho, jaboti, peroba, jatobá, jequitibá, itaúba, timborana e umburana) em cinco ciclos de utilização dos barris, coletadas em 3, 6, 9 e 12 meses de maturação. Foi realizada a determinação da acidez acética, pH, compostos fenólicos totais (Folin-Ciocalteu), capacidade antioxidante (DPPH[•] e ABTS^{•+}), determinação da cor por espectrofotometria, além da avaliação do perfil espectral empregando RMN ¹H. A acidez acética das amostras está dentro do limite permitido pela ANVISA (150 mg / 100 mL em álcool anidro expressa em ácido acético) exceto para as cachaças em envelhecimento no barril de umburana (1^o ciclo de utilização do barril), que apresentaram concentrações de aproximadamente 200 mg / 100 mL em álcool anidro. O pH das amostras se encontrou na faixa de 4 a 5. Baseada no perfil espectral na região do UV-Vis se observou que os compostos orgânicos extraídos para a cachaça apresentaram máximo de absorção entre 200 e 500 nm. A concentração de compostos fenólicos totais foi maior nas bebidas envelhecidas em umburana, jatobá e bálsamo, onde se chegou a valores da ordem de 1560 mg L⁻¹ em equivalentes de ácido gálico para o primeiro ciclo dos barris. Os resultados para capacidade antioxidante empregando os métodos do DPPH[•] e ABTS^{•+} foram concordantes com os resultados para fenólicos totais. A avaliação por RMN ¹H indicou liberação contínua de compostos aromáticos em função do tempo de maturação. Na análise de correlação entre as variáveis químicas se observou que os elementos liberados do barril para a cachaça correlacionaram inversamente aos elementos presentes na cachaça não envelhecida (CNE) provindos de uma possível contaminação. Foram avaliados a presença dos elementos (Al, As, Ba, Ca, Cd, Pb, Co, K, Mg, Na, P, S Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Si, Sn, V e Zn) empregando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), sendo as amostras, apenas, diluídas (vinte vezes) antes da análise. Os elementos Pb, As, Ba, e Al apresentaram concentrações inferiores aos seus LODs. A concentração do Cu nas amostras foi inferior a 5 mg L⁻¹, sendo este o limite estabelecido pela legislação. Os dois primeiros ciclos dos barris apresentaram concentrações próximas à máxima estabelecida pela legislação e os três últimos ciclos, abaixo de 1 mg L⁻¹. As concentrações dos elementos inorgânicos As, Pb, e Cu estavam dentro dos limites permitidos pela ANVISA. Por outro lado foi detectado a presença de Cd (0,033 a 0,050) mg L⁻¹, sendo o limite estabelecido 0,02 mg L⁻¹. Para maioria dos elementos foi observada variação na concentração, em função da liberação ou retenção quanto ao sistema cachaça/barril. Os barris retiveram o cobre da CNE, eliminando em até 98,8% para uma concentração de 5,18 mg L⁻¹. Correlações significativas e elevadas foram encontradas para as variáveis Ca, K, Mg e FC que apresentaram correlações da ordem de r = 0,99. Por fim, através da análise de componentes principais (PCA) das cachaças em envelhecimento, foi possível separar as cachaças maturadas em diferentes grupos quando se usou PC1, PC2 e PC3 (58% da variância total do sistema) em um gráfico de scores 3D, sendo que em todas as variações a cachaça envelhecida em umburana mostrou-se a mais distinta entre as demais.

Palavras-chave: cachaça, elementos inorgânicos, compostos fenólicos totais e capacidade antioxidante, RMN ¹H, UV-Vis, análise de correlação.

ABSTRACT

The cachaça is responsible for the second largest market for alcohol drink on Brazil and third largest world market distilled. Motivated by expansion from foreign market, there is a concern in analyzing the organics and inorganics compounds from cachaça, aiming to ensure standards of quality. Aiming to observe the behavior of sugarcane spirits and after aging the aim of this study was to evaluate some parameters of samples of cachaça aging process in nine barrels 20 L of different woods (balsam, oak, jaboti, peroba, jatoba, jequitibá itaúba, timborana and umburana) in five years for use with barrels of collected at 3, 6, 9 and 12 months of maturation. Determining the acetic acid was performed, pH, total phenolics (Folin-Ciocalteu, FC), antioxidant capacity (DPPH• e ABTS•+), Color determination by spectrophotometry addition to assessing the spectral profile using ¹H NMR. The acetic acid content of the samples are within limit permitted by ANVISA (150 mg / 100 mL in anhydrous ethanol expressed in acetic acid) except for in the cachaça aging process in barrel umburana (1° cycle of use of the barrel) which showed a concentration of approximately 200 mg / 100 ml in anhydrous ethanol. The pH of the samples was found in the range of 4 - 5. Based on the spectral profile in the UV-Vis observed that the organics extracted into cachaça showed absorption maximum between 200 and 500 nm. The concentration of total phenolics was higher in aged drinks umburana, Jatoba and Balsam where the values of the order of 1560 mg L⁻¹ of gallic acid equivalent to the first cycle of the barrels was reached. The results for antioxidant capacity using the methods of DPPH• and ABTS•+ were concordant with the results for total phenolics. Evaluation by ¹H NMR showed continuous release of aromatics as a function of maturation time. In the correlation analysis between variables was observed that chemical elements released from the barrel to the rum inversely correlated to the elements present in the non-aged cachaça stemmed from possible contamination. The presence of elements were evaluated (Al, As, Ba, Ca, Cd, Pb, Co, K, Mg, Na, P, S Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Si, Sn, V e Zn) using optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP OES) and the samples were only diluted (twenty times) before analysis. Pb, As, Ba, and Al elements had concentrations below their LODs. The concentration of Cu in the samples was less than 5 mg L⁻¹, this limit being established by the legislation. The first two cycles of use of the barrels showed characteristics similar to concentrations established by the legislation and the last three cycles the concentrations were below 1 mg L⁻¹. The concentrations of inorganic elements As, Pb, and Cu were within the limits allowed by ANVISA. On the other side was detected the presence of Cd (0.033 a 0.050) mg L⁻¹, being the limit 0.02 mg L⁻¹. For most elements variation was observed in the concentration due to the release or retention as the cachaça / barrel system. The copper barrels retained non-aged cachaça, removing up to 98.8% at a concentration of 5.18 mg L⁻¹. Significant and high correlations were found for Ca, K, Mg and FC variables that had correlations of r = 0.99. Finally, the principal component analysis of cachaça aging, it was possible to separate the aged cachaça in different groups when used PC1, PC2 and PC3 (58% of the total variance of the system) in a 3D graphic scores, and in all variations in umburana aged cachaça showed the most distinct among all other.

Keywords: Cachaça, inorganic elements, phenolic compounds and antioxidant capacity, RMN ¹H, UV-Vis, correlation test.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Principais países de destino da cachaça produzida no Brasil (em volume) para o ano base de 2013..... 17
- Figura 2 - Reação genérica e formas oxidada e reduzida do ABTS^{•+}.....23
- Figura 3 - Reação entre o radical DPPH[•] e o composto antioxidante genérico (HCA)..... 23
- Figura 4 - Amostras de cachaça em processo de envelhecimento em barris de nove diferentes tipos de madeiras selecionadas para análise de diferentes parâmetros.....34
- Figura 5 - Gráfico tipo Box-plot em relação a acidez acética (mg / 100 mL de álcool anidro) das CNEs e das cachaças em processo de envelhecimento nos nove barris de madeiras distintas. Os pontos a direita da caixa representam a distribuição da concentração das amostras, a caixa está representada entre o quartil inferior (25%) e o quartil superior (75%) dos valores das amostras, o traço dentro da caixa representa a mediana e o ponto central dentro da caixa representa a média.40
- Figura 6 - Perfil de variação da concentração da acidez acética (mg / 100 mL de álcool anidro) em função do tempo, nas amostras de cachaças em processo de envelhecimento.41
- Figura 7 - Gráfico tipo Box-plot em relação ao pH da CNE e das cachaças envelhecidas nos nove barris de madeiras distintas. Os pontos a direita da caixa representam a distribuição da concentração das amostras, a caixa está representada entre o quartil inferior (25%) e o quartil superior (75%) dos valores das amostras, o traço dentro da caixa representa a mediana e o ponto central dentro da caixa representa a média.....42
- Figura 8 - Perfil de variação do pH em função do tempo, nas amostras de cachaças em processo de envelhecimento.43
- Figura 9 - Espectros de absorção molecular na região do UV-Vis das cachaças maturadas em barris de nove madeiras distintas.....45
- Figura 10 - Perfil de variação da absorvância relativo ao comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) em função do tempo de armazenamento das amostras de cachaças envelhecidas nos barris das diferentes madeiras.46
- Figura 11- Avaliação da concentração de compostos fenólicos totais (mg L⁻¹ em AG) nas bebidas envelhecidas nos nove barris de madeiras distintas. N = 3.48
- Figura 12 - Curva de consumo percentual do radical ABTS^{•+} em função do tempo para as cachaças envelhecidas em nove barris de distintas madeiras quanto ao primeiro ciclo de envelhecimento (mês 12).50

Figura 13 - Perfil dos espectros de RMN ^1H (DMSO- d_6) para as cachaças envelhecidas em umburana, bálsamo, jatobá e itaúba e identificação dos principais tipos de hidrogênio. Todas as amostras foram do ciclo 1, mês 12.....	52
Figura 14 - Espectros de RMN ^1H (400 MHz) das amostras de cachaças envelhecidas (ciclo 1) em meio de D_2O (50% v/v) e CD_3OD (50% v/v) (3, 6 e 12 meses de armazenamento) e DMSO- d_6 (para o mês 12).....	54
Figura 15 - Perfil de variação da área integrada na região de 6,5 a 8,5 ppm (aromáticos) relativo aos espectros de RMN ^1H (400 MHz) das amostras de cachaças envelhecidas (ciclo 1) em meio de D_2O (50% v/v) e CD_3OD (50% v/v).....	56
Figura 16 - Perfil de variação da concentração de Ca (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas em barris de bálsamo, jequitibá e umburana. Valores não indicados implica que os mesmos foram menores que o LOD. Para os demais ciclos e madeiras a concentração foi menor que o LOD. N = 3.	66
Figura 17 - Perfil de variação da concentração de K (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças em processo de envelhecimento para os dois ciclos iniciais. Para os demais ciclos a concentração foi menor que o LOD. N = 3.	68
Figura 18 - Perfil de variação da concentração de Mg (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas em barris de umburana e jequitibá. Para os demais ciclos e madeiras a concentração foi menor que o LOD. N = 3.....	70
Figura 19 - Perfil de variação da concentração de Na (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas. Valores não indicados em um determinado ciclo implicam que a concentração foi menor que o LOD. N = 3.	72
Figura 20 - Perfil de variação da concentração de P (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas. Valores não indicados em um determinado ciclo implicam que a concentração foi menor que o LOD. N = 3.	74
Figura 21 - Perfil de variação da concentração de S (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas para os três ciclos iniciais. Valores não indicados em um determinado ciclo implica que a concentração foi menor que o LOD. N = 3.	78
Figura 22 - Perfil de variação da concentração de Cr (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas para os dois ciclos iniciais. Para os demais ciclos a concentração foi menor que o LOD. N = 3.	81
Figura 23 - Perfil de variação da concentração de Cu (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas para os dois ciclos iniciais. N = 3.	84

Figura 24 - Perfil de variação da concentração de Cu (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas para os três últimos ciclos. N = 3.....	85
Figura 25 - Perfil da redução percentual de Cu nas amostras de cachaças envelhecidas para os dois ciclos iniciais.....	86
Figura 26 - Perfil de variação da concentração de Zn (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas para os três ciclos iniciais. Para os demais ciclos a concentração foi menor que o LOD. N = 3.....	105
Figura 27 - a) Gráfico de <i>scores</i> para relação PC1 x PC2; b) Gráfico de <i>scores</i> para relação PC1 x PC3; c) Gráfico de <i>scores</i> em 3D para relação PC1xPC2xPC3 e d) <i>Modeling power</i> quanto as variáveis utilizadas para construção dos modelos. Legenda: UMB = umburana, JAB = jaboti; BAL = bálsamo, JAT = jatobá, TIM = timborana, PER = peroba, CAR = carvalho, ITA = itaúba e JEQ = jequitibá.....	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Determinação da composição química e física das madeiras de espécies nativas e Carvalho.....	20
Tabela 2 - Concentração de íons metálicos em diferentes bebidas alcoólicas.	26
Tabela 3 - Parâmetros instrumentais do ICP OES.....	37
Tabela 4 - Resultados para os métodos ABTS ^{•+} , DPPH [•] e FC para o mês 12 do primeiro ciclo de envelhecimento (1.12). Concentração expressa em mg L ⁻¹ como equivalentes de ácido gálico. N = 3	47
Tabela 5 - Regiões de deslocamento químico (ppm) no espectro de ressonância magnética nuclear para o núcleo de ¹ H.....	51
Tabela 6 - Parâmetros relacionados a curva analítica em função do grau de diluição. Sendo: I1:X = intensidade do sinal analítico de emissão atômica em função da diluição da solução, X = fator de diluição, a = coeficiente angular da curva analítica, b = coeficiente linear da curva analítica, r = coeficiente de correlação. O número de pontos para todas as curvas analíticas foi n = 8.....	58
Tabela 7 - Valores de LOD e LOQ para o método aplicado, N=10.....	59
Tabela 8 - Teste de recuperação (%) para os elementos inorgânicos, com recuperação de 5,0 mg L ⁻¹ para Ca, K, Mg, Na e P, e 0,50 mg L ⁻¹ para os demais elementos.....	61
Tabela 9 - Concentração de Cd (mg L ⁻¹) nas amostras de cachaça envelhecidas em barris de diferentes madeiras para os dois primeiros ciclos de armazenamento. Para os demais ciclos a concentração foi menor que o LOD. N = 3.	64
Tabela 10 - Concentração de Fe (mg L ⁻¹) nas amostras de cachaças envelhecidas em diferentes madeiras. As amostras relativas ao quinto ciclo apresentaram valor menor que o LOD. N = 3.	89
Tabela 11 - Concentração de Mn (mg L ⁻¹) nas amostras de cachaças envelhecidas. As amostras relativas ao quinto ciclo apresentaram valor menor que o LOD. N = 3.	91
Tabela 12 - Concentração de Mo (mg L ⁻¹) nas amostras de cachaças envelhecidas para os dois ciclos iniciais. Para os demais ciclos a concentração foi menor que o LOD. N = 3.	93
Tabela 13 - Concentração de Ni (mg L ⁻¹) nas amostras de cachaças envelhecidas para os dois ciclos iniciais. Para os demais ciclos a concentração foi menor que o LOD. N = 3.	95
Tabela 14 - Concentração de Se (mg L ⁻¹) nas amostras de cachaças envelhecidas. N = 3.	97

Tabela 15 - Concentração de Si (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas nos dois ciclos iniciais. Para os outros ciclos a concentração foi inferior ao LOD. N = 3..99	
Tabela 16 - Concentração de V (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas para os dois ciclos iniciais. Para os demais ciclos a concentração foi abaixo do LOD. N = 3.	103
Tabela 17 - Matrizes de correlação entre as variáveis pH, acidez acética (AA), compostos fenólicos totais (FC), cor (λ) e concentração dos elementos inorgânicos quantificados nos nove barris. Valores de $ r > 0,67$ foram considerados significantes para um intervalo de confiança de 95% e estão marcados em negrito.	106
Tabela 18 - Comentários em relação as correlações significantes selecionadas (intervalo de confiança de 95%).	110

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
ANOVA	Análise de Variância
CNE	Cachaça Não Envelhecida
CTEC	Centro de Tecnologia
DPPH	2,2-difenil-1-picril-hidrazil
EUA	Estados Unidos da América
FC	Folin-Ciocalteu
FSC	<i>Forest Stewardship Ship Council</i> (Conselho de Manejo Florestal).
HCA	Composto Antioxidante Genérico
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado
ICP-MS	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
IQB	Instituto de Química e Biotecnologia
JECFA	Comitê Misto de Peritos em Aditivos Alimentares
LOD	Limite de Detecção
LOQ	Limite de Quantificação
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
OMS	Organização Mundial da Saúde
PCA	Análise de Componentes Principais
TEAC ou	
ABTS	Capacidade Antioxidante Equivalente ao Trolox
UEPDCA	Unidade Experimental de Produção de Derivados da Cana-de-Açúcar
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
UFBA	Universidade Federal da Bahia
UV-Vis	Espectroscopia no Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Processo de envelhecimento da cachaça	18
1.1.1	Fatores que influenciam no envelhecimento	18
1.1.2	Madeiras utilizadas no envelhecimento da cachaça e seus constituintes químicos	18
1.2	Capacidade antioxidante e fenólicos totais	21
1.2.1	Fenólicos totais pelo reagente de Folin-Ciocalteu (FC)	22
1.2.2	Ensaio de capacidade antioxidante equivalente ao Trolox (TEAC ou ABTS [•])	22
1.2.3	Sequestro do radical 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH [•])	23
1.3	Presença de espécies inorgânicas em bebidas alcoólicas	24
1.3.1	Contaminação de espécies inorgânicas em bebidas alcólicas	24
1.3.2	Estratégias para remoção de íons metálicos em bebidas alcólicas	26
1.3.3	Técnicas analíticas e preparo da amostra para determinação de espécies inorgânicas em bebidas alcólicas	27
1.3.4	Espécies inorgânicas em cachaça	28
1.4	Justificativa do trabalho proposto	30
2	OBJETIVOS	31
2.1	Objetivo geral	31
2.2	Objetivos específicos	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1	Amostras	32
3.2	Espectro no UV-Vis	33
3.3	Ensaio do sequestro do radical DPPH[•]	34
3.4	Ensaio do sequestro do radical ABTS^{•+}	35
3.5	Método de Folin–Ciocalteu (compostos fenólicos totais)	35
3.6	Preparo de amostra e análise por ressonância magnética nuclear (RMN ¹H)	36
3.7	Determinação do pH	36
3.8	Determinação da acidez acética	36

3.9	Constituintes inorgânicos	36
3.10	Limites de detecção (LOD), quantificação (LOQ) e teste de recuperação	37
3.11	Avaliação da correlação entre as variáveis	38
3.12	Análise de Componentes Principais - PCA	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1	Acidez acética e pH	39
4.2	Avaliação da cor	44
4.3	Fenólicos totais e capacidade antioxidante	47
4.3.1	Avaliação do perfil espectral das cachaças envelhecidas empregando RMN ¹ H e comparação com parâmetros relacionados à capacidade antioxidante.	50
4.4	Determinações da composição mineral das amostras de cachaça em processo de envelhecimento: efeito da madeira e tempo de armazenamento	57
4.4.1	Elementos potencialmente tóxicos	62
4.4.1.1	Cádmio	62
4.4.2	Macroelementos	65
4.4.2.1	Cálcio	65
4.4.2.2	Potássio.....	66
4.4.2.3	Magnésio	69
4.4.2.4	Sódio.....	70
4.4.2.5	Fósforo	73
4.4.2.6	Enxofre	75
4.4.3	Microelementos	79
4.4.3.1	Cromo.....	79
4.4.3.2	Cobre	82
4.4.3.3	Ferro	87
4.4.3.4	Manganês	90
4.4.3.5	Molibdênio	92
4.4.3.6	Níquel	94
4.4.3.7	Selênio.....	96
4.4.3.8	Silício	98
4.4.3.9	Estanho	100
4.4.3.10	Vanádio	102

4.2.4.11	Zinco.....	104
4.5	Teste de correlação e análise de componentes principais (PCA)	106
4.5.1	Análise de correlação	106
4.5.2	Análise de componentes principais – PCA	111
5	CONCLUSÕES.....	113
	REFERÊNCIAS	115
	APÊNDICES	123
	ANEXO.....	138

1 INTRODUÇÃO

Em 1532 se iniciou no Brasil a produção de açúcar a partir da cultura da cana e paralelamente à produção de açúcar houve o surgimento da cachaça, um produto tipicamente brasileiro, obtido a partir da destilação do caldo de cana fermentado. Sendo assim, a partir do século XVI alguns engenhos passaram a produzir cachaça em grandes proporções, chegando a ser utilizada até como moeda de troca para compra de escravos africanos (FEITOSA, 2005).

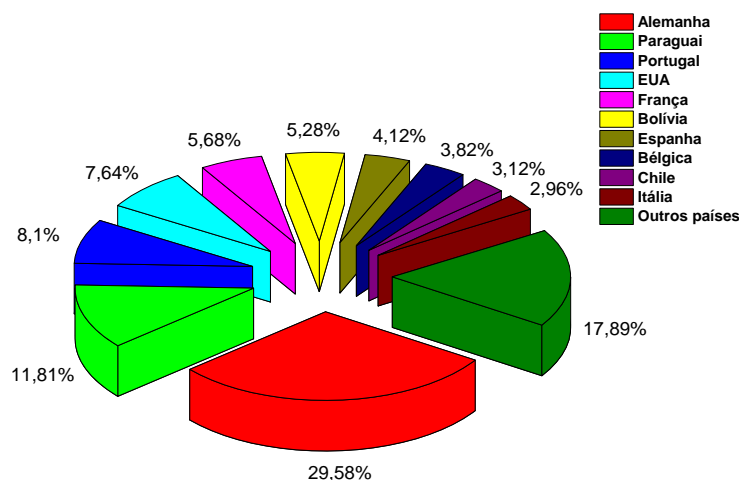
No entanto, em virtude da expansão do mercado cafeeiro e de um processo de discriminação relativo ao consumo da cachaça, esta bebida foi levada ao “*esquecimento*”, diminuindo drasticamente sua produção. Somente no século XX, a partir do movimento modernista, que a produção da cachaça voltou a ascender, resgatando a brasilidade, derrubando visões negativas e recolocando a bebida em destaque. Desde então a cachaça passou a ser reconhecida nacional e internacionalmente por suas características sensoriais, tendo na atualidade marcas de ótimas qualidades e um mercado em ascensão (OLIVEIRA, 2010).

Atualmente a cachaça é responsável pelo segundo maior mercado de bebidas alcoólicas do Brasil, na sequência da cerveja, e o terceiro maior mercado de destilado do mundo, tendo obtido um faturamento de R\$ 5,95 bilhões em 2013, relativo a uma produção de 511,55 milhões de litros. (ABRABE, 2014; SICOBE, 2014).

Em 2013 a cachaça foi exportada para 59 países, com mais de 60 empresas exportadoras, gerando receita de US\$ 16,59 milhões, um aumento de 10,7% em relação à 2012, sendo a Alemanha o principal importador, seguido do Paraguai, Portugal e Estados Unidos (EUA) de acordo com a **Figura 1**. Destaca-se que enquanto no Brasil a bebida é consumida majoritariamente pura, nos países importadores é preferível o consumo na forma de coquetéis (MDIC, 2014).

O Decreto N° 6871 de 4 de junho de 2009 em seu artigo 53, define cachaça como: *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.*

Figura 1 - Principais países de destino da cachaça produzida no Brasil (em volume) para o ano base de 2013.



Fonte: MDIC – ALICEWEB – NCM 2208.40.00

Adaptado: Instituto Brasileiro da Cachaça – IBRAC, 2014

Nesta linha, a aguardente de cana envelhecida é uma bebida que contém 50% da bebida envelhecida em um barril (de determinada madeira) de capacidade máxima de setecentos litros por um período não inferior a um ano. Ainda existe a classificação *premium*, relacionada a bebida com 100% da aguardente envelhecida em barril (700 L de capacidade máxima) por um período não inferior a um ano e, finalmente, a *extra premium*, que sofre um processo análogo à *premium* porém com o tempo de envelhecimento no barril não inferior a três anos (MAPA, 2005).

Mesmo sendo a aguardente de cana uma bebida de grande tradição nacional, produto de exportação ascendente e de bons retornos econômicos, ainda assim, não há uma homogeneidade tecnológica, sendo, portanto, importante o aprimoramento e o controle de qualidade dessa bebida, para atender melhor aos padrões internacionais, ampliando sua aceitação no mercado externo. Adicionalmente, outro impacto a ser considerado seria o aumento do consumo por classes sociais mais altas e com maior grau de exigência na qualidade da bebida (MIRANDA et al., 2007).

Nesta perspectiva, motivado pela expansão do mercado externo, existe a preocupação dos produtores e dos laboratórios de pesquisa em analisar qualitativa e quantitativamente os compostos orgânicos e inorgânicos da cachaça a fim de poder monitorar sua qualidade, com o objetivo de garantir estar dentro de todos os padrões exigidos, assim como garantir as qualidades sensoriais da bebida (ODELLO et al., 2009), além de atualizar e sugerir parâmetros de controle de qualidade (legislação), os quais são ainda restritos.

1.1 Processo de envelhecimento da cachaça

1.1.1 Fatores que influenciam no envelhecimento

O envelhecimento de bebidas alcoólicas em barris de madeira é uma das etapas mais importantes do processo de obtenção do produto final, sendo: cachaça envelhecida, *premium* ou extra *premium*.

Tradicionalmente é utilizado o carvalho na confecção dos barris para o envelhecimento das bebidas. Durante o envelhecimento ocorrem processos que alteram a cor, o sabor e o odor das bebidas destiladas (MENDES; MORI; TRUGILHO, 2002). A qualidade inicial do destilado, o tipo da madeira e o tempo de envelhecimento aplicado são fatores determinantes para a qualidade da aguardente envelhecida. Os barris de madeira garantem uma migração de substâncias presentes em sua estrutura para a bebida. Com isso várias transformações químicas ocorrem durante o processo de envelhecimento da bebida, como reações entre os componentes voláteis não alcoólicos provenientes da destilação, levando à formação de espécies que melhorem aspectos sensoriais do produto. Além disto, outro fator a ser considerado é a influência da madeira no processo de envelhecimento da bebida em virtude da extração direta de componentes, decomposição de macromoléculas (lignina, celulose, hemicelulose, entre outras) e sua incorporação pela bebida, transformações dos materiais extraídos, reações dos componentes originais do destilado, evaporação de compostos voláteis através dos microporos do recipiente empregado e formação de complexos moleculares estáveis entre os compostos secundários e água e/ou etanol (NISHIMURA; MATSUYAMA, 1989). No entanto, dependendo das propriedades intrínsecas do recipiente de armazenamento (vidro ou madeira), os teores dos componentes da aguardente podem variar ou não ao longo do tempo de envelhecimento (PARAZZI et al., 2008).

O tempo para o envelhecimento de uma determinada bebida destilada depende de uma série de fatores. Dentre estes, podem ser citados: as características do destilado, a manufatura do barril ou tonel para armazenamento, espécie da madeira para construção, sua origem geográfica, tipo de colheita, método de corte e secagem das aduelas (ripas de madeiras encurvadas), método de construção do barril (tamanho, formato e tostagem). Além, evidentemente, das características do ambiente (temperatura e umidade) em que a bebida será envelhecida (MOSEDALE; PUECH, 1998).

1.1.2 Madeiras utilizadas no envelhecimento da cachaça e seus constituintes químicos

Um fator importante é a aquisição de barris confeccionados com madeiras certificadas por empresas que manejam suas florestas de modo sustentável e que sejam legalmente

cadastradas pelo INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial) e o Sistema do FSC – *Forest Stewardship Ship Council* (Conselho de Manejo Florestal).

Como já mencionado, a madeira comumente utilizada no envelhecimento da cachaça é o carvalho; contudo ela não é uma madeira nativa brasileira, sendo importada dos Estados Unidos ou de diferentes países da Europa, e na maioria das vezes comprada de terceiros após já ter sido empregado em outras bebidas. Por outro lado o Brasil possui uma flora muito rica e com isso os produtores estão utilizando cada vez mais barris confeccionados de madeiras nativas (CARDOSO et al., 2008) como: amendoin (*pterogyne nitens*), umburana (*amburana cearensis*), cedro (*cedrela fissilis*), jatobá (*hymenaea carbouril*), ipê (*tabebuia sp*), freijó (*cordia goeldiana*), garapa (*apuleia leiocarpa*), bálsamo (*myroxylon peruiferum*), vinhático amarelo (*plathymenia foliosa*), jequitibá (*cariniana legalis*), entre outras. Cada madeira oferece permeabilidade e aromas diferentes no processo de envelhecimento (MORI, et al., 2003), e desta forma contribuindo com a composição da cachaça de maneira diferente, principalmente em virtude das diferenças na constituição química da madeira.

As madeiras de modo geral são formadas principalmente por elementos de alto grau de polimerização e peso molecular (celulose, hemicelulose e lignina), reponsáveis pela morfologia e estrutura da mesma. Os principais compostos da madeira são celulose (50%), lignina (25%), hemicelulose (20%) e extrativos (4%) (BRITO; GOMES DA SILVA, 2005). Os extrativos são compostos de baixo peso molecular que não possuem grande significância em termos estruturais da madeira, porém fundamentais na maturação de bebidas, uma vez que esses compostos livres são extraídos diretamente pelo contato com a bebida alcoólica (VIVAS, 1998).

A composição química da madeira pode ser dividida entre compostos fundamentais e compostos acidentais. Os compostos fundamentais são encontrados em todas as madeiras, em geral são de natureza orgânica e não podem ser removidos por solventes sem que haja destruição de sua estrutura, pois são componentes que tomam parte da forma estrutural da madeira (AMPESE, 2011).

Os compostos fundamentais da madeira são principalmente a celulose e a hemicelulose. A celulose é o principal componente da parede celular vegetal e geralmente não é degradada com ação do calor durante a confecção dos tonéis, mantendo sua estrutura intacta sob temperaturas de até 250°C (VIVAS, 1998). A hemicelulose é composta de cadeias mais curtas que a celulose, tendo como base polímeros de hexoses, pentoses e ácido urônico. Durante a fabricação e confecção dos barris (na tanoaria) as hemiceluloses são as principais

precursoras de moléculas voláteis odorantes, após a queima da madeira (MASSON et al, 1995). A lignina, substância macromolecular componente na madeira, a qual faz parte do grupo dos polifenóis, sendo constituída por um sistema aromático de unidades de fenil-propano (VIVAS, 1998).

Os componentes acidentais são aqueles que não tomam parte da forma estrutural da madeira, são compostos de baixo grau de polimerização, ou mesmo não polimerizados. Estes compostos são de extrema importância no envelhecimento de bebidas alcoólicas devido à sua solubilidade em meio hidroalcoólico. Apesar de esses compostos contribuírem pouco na massa da madeira, apresentam grande influência nas propriedades organolépticas, como cor, aroma, gosto, peso, textura, entre outras (AMPESE, 2011).

Neste contexto, Mori e colaboradores (2003) realizaram um o estudo quanto às composições químicas e físicas de algumas madeiras nativas no Brasil utilizadas como barris e do carvalho, que foi empregado como referência. Os dados estão apresentados na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Determinação da composição química e física das madeiras de espécies nativas e Carvalho.

Espécies	Análise química (m/m, %)				Análise física
	Holocelulose ¹	Lignina	Extrativos	Cinzas	Densidade básica (g mL ⁻¹)
Carvalho	65,2	25,9	10,5	0,5	0,626
Umburana	59,1	27,4	17,9	0,6	0,557
Bálsamo	63,6	26,2	10,5	0,5	0,815
Jatobá	59,8	28,7	13,3	0,5	0,879
Peroba	59,3	31,3	10,4	0,1	0,643
Jequitibá	65,0	28,4	9,5	1,0	0,572

¹Termo usado para designar a fração total de carboidrato do material celulósico depois de removida lignina.

Fonte: MORI, F.A. et al, 2003.

Observa-se que bálsamo e jequitibá apresentam composição de holocelulose semelhante ao carvalho, enquanto bálsamo apresenta composição de lignina similar ao carvalho. Compostos derivados da lignina, como vanilina, siringaldeído, coniferaldeído e *p*-hidroxibenzaldeído são responsáveis pelo aroma e sabor característico das bebidas envelhecidas. Os extrativos estão ligados diretamente à cor, aroma e sabor. Todas as madeiras apresentaram teores de extrativos semelhantes ao carvalho, sendo a umburana a madeira de maior liberação. As cinzas estão ligadas aos componentes inorgânicos como teores de Ca, Mg, Si, Fe entre outros (MORI, 2003).

A densidade variou de 0,557 a 0,879 g mL⁻¹. Este parâmetro é importante quando se relaciona à perda do destilado durante o processo do envelhecimento. Madeiras que apresentam menor densidade sofrem maior redução de volume da bebida (ALCARDE; SOUZA; BELLUCO, 2010). Desta forma, em relação aos dados apresentados, as madeiras avaliadas apresentam *potencial* para serem utilizadas na composição de barris, visando

envelhecimento de cachaça, em função da proximidade dos resultados com carvalho, uma madeira tradicionalmente empregada.

1.2 Capacidade antioxidante e fenólicos totais

O interesse de compostos (bio)ativos de origem natural com elevada capacidade antioxidante aumentou consideravelmente nos últimos vinte anos, principalmente devido ao seu potencial para o tratamento e prevenção de patologias como câncer, doenças cardiovasculares, crônicas, neurodegenerativas, processos inflamatórios, entre outros. (GIL-CHÁVEZ et al., 2013). Entre as classes de moléculas com reconhecida atividade antioxidante, presentes nos vegetais, as mais ativas e comumente encontradas são as classes dos compostos fenólicos. Os compostos (poli)fenólicos podem ser encontrados em bebidas derivadas de frutas como o vinho, sucos, café, folhas de chá, entre outras. (NASSIF, 2011). Contudo, a atividade antioxidante destas moléculas está diretamente relacionada com sua estrutura química, número e posição das hidroxilas, concentração e estado de oxidação (CANAS et al., 1999).

As bebidas alcoólicas envelhecidas, em geral, apresentam compostos fenólicos devido ao seu tempo de maturação nos barris. A concentração e natureza dos compostos fenólicos dependem do tempo de envelhecimento, reutilização do barril e da espécie botânica que compreende a madeira que o barril foi produzido. Dias e colaboradores (2002) observaram a presença predominante dos compostos fenólicos: ácido elágico, ácido gálico, ácido vanílico e sirínico, além da vanila, coniferaldeído e sinapaldeído em concentrações variadas em cachaças envelhecidas em barris de carvalho, umburana, bálsamo, jequitibá, jatobá e ipê. As cachaças envelhecidas em umburana e ipê foram as que apresentaram a maior concentração de fenólicos totais, expressa em função do somatório dos diferentes compostos quantificados.

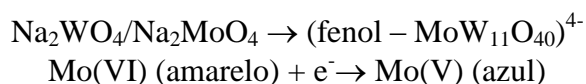
Os compostos (poli)fenólicos apresentam tendência em reagir com espécies radicalares e desta forma conferem ao produto final capacidade antioxidante. Assim, inicialmente pode-se ter uma informação geral quanto ao teor de compostos fenólicos totais e comparar com a atividade antioxidante, e depois realizar uma análise mais minuciosa quanto a concentração de cada composto na referida amostra. Além disto, o efeito destes compostos em conjunto pode ser potencializado em função de efeitos sinérgicos, sendo ainda mais efetivos que quando avaliados individualmente em solução.

Vários métodos estão disponíveis para determinação de fenólicos totais e capacidade antioxidante; dentre eles pode-se citar os comumente empregados em amostras de bebidas e alimentos: *i*) Folin-Ciocalteu aplicado para determinação de fenólicos totais, *ii*) sequestro do

radical 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH) e *iii*) ensaio de capacidade antioxidante equivalente ao Trolox (TEAC ou ABTS^{•-}). Nos tópicos abaixo, estes métodos são descritos com maiores detalhes.

1.2.1 Fenólicos totais pelo reagente de Folin-Ciocalteu (FC)

O método de Folin-Ciocalteu (FC) é um dos ensaios mais conhecidos e antigos para a determinação da concentração total de compostos fenólicos. O ensaio é realizado em meio alcalino, possibilitando a desprotonação dos compostos fenólicos ($pK_a \sim 10$), sendo o íon fenolato um redutor mais eficiente que seu ácido conjugado (forma associada). Os íons fenolatos, por sua vez, promovem a redução do Mo(VI) a Mo(V), o qual apresenta coloração azul com $\lambda_{m\acute{a}x} = 750 \text{ nm}$ (ROGINSKY; LISSI, 2005). A avaliação quantitativa deste método é realizada por espectrofotometria e as reações inicialmente associadas ao ensaio estão descritas a seguir:



O ácido gálico geralmente é usado como padrão e a concentração total de compostos fenólicos é calculada em equivalentes de ácido gálico (mg L^{-1}) (CARADAG et al., 2009). O método é simples, rápido e sensível, porém vários interferentes como açúcares, compostos nitrogenados, compostos de enxofre, dióxido de carbono, ácido ascórbico, ácidos orgânicos, Fe(II) e outros redutores podem comprometer o resultado do ensaio dando uma falsa concentração de compostos fenólicos totais (PRIOR et al., 2005).

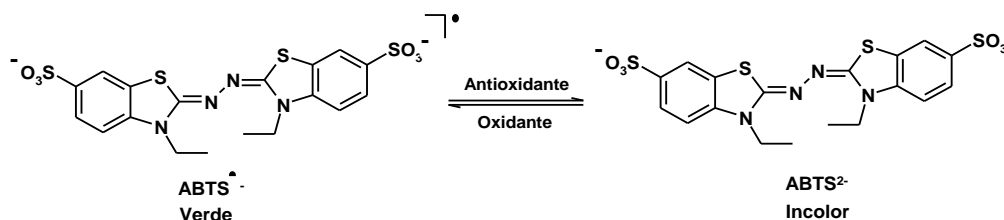
1.2.2 Ensaio de capacidade antioxidante equivalente ao Trolox (TEAC ou ABTS^{•-})

Esse método pode ser aplicado a antioxidantes de caráter hidrossolúveis e lipossolúveis. A inibição do radical pode ser estabelecida em função da concentração e do tempo. Os resultados do ensaio são expressos em equivalentes de Trolox (mmol L^{-1} ou mg L^{-1}) (VASCONCELOS et al., 2007).

No ensaio TEAC, a capacidade antioxidante é mensurada pela redução do radical ABTS^{•-} de coloração verde intensa ($\lambda_{m\acute{a}x} = 734 \text{ nm}$) a ABTS²⁻ (**Figura 2**). O aumento da concentração do composto antioxidante acarreta na diminuição da intensidade da cor e a avaliação quantitativa se dá espectrofotometricamente (MAGALHÃES et al., 2009). Uma das

limitações do método é que a geração do radical $\text{ABTS}^{\bullet-}$ é lenta e pode levar até 16 h, bem como a escolha e natureza do oxidante para este procedimento.

Figura 2 - Reação genérica e formas oxidada e reduzida do $\text{ABTS}^{\bullet-}$.

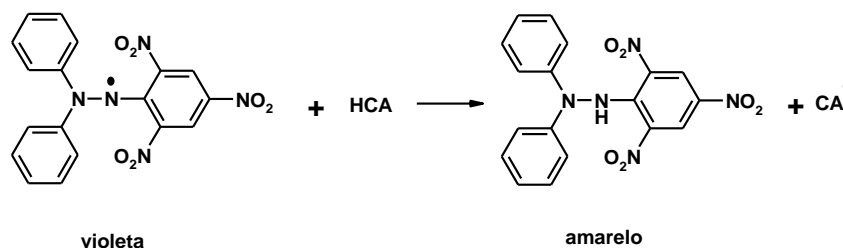


Fonte: MAGALHÃES, 2009.

1.2.3 Sequestro do radical 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH^{\bullet})

O método DPPH^{\bullet} é reconhecido como um método simples e rápido de triagem para a obtenção de informações básicas sobre a capacidade antioxidante (PRIOR et al., 2005). É um método espectrofotométrico ($\lambda_{\text{máx}} = 520 \text{ nm}$, DPPH^{\bullet}) cujo radical DPPH^{\bullet} é estável em função da deslocalização de um elétron desemparelhado por toda a molécula. A capacidade antioxidante de uma substância é medida pela redução da molécula radicalar DPPH^{\bullet} levando a formação da hidrazina correspondente, em função da doação de átomos de hidrogênio. A hidrazina resultante possui uma coloração amarelo pálido, resultando no decréscimo da absorvância em relação ao sinal da solução de referência (na ausência do composto antioxidante) (DAVID et al., 2010). A **Figura 3** apresenta a reação geral entre o radical DPPH^{\bullet} e um composto antioxidante genérico (HCA).

Figura 3 - Reação entre o radical DPPH^{\bullet} e o composto antioxidante genérico (HCA).



Fonte: DAVID et al, 2010.

Uma limitação desse método está associada a antioxidantes volumosos, pois reagem lentamente, ou sequer reagem com o radical, devido ao impedimento estérico da molécula do DPPH^{\bullet} (CARADAG et al., 2009; PRIOR et al., 2005).

1.3 Presença de espécies inorgânicas em bebidas alcoólicas

A presença e o nível de concentração de espécies inorgânicas, como metais ou não metais em bebidas alcoólicas é um fator importante em vários aspectos, visto estão associados a aspectos/efeitos positivos e negativos. Os fatores negativos estão relacionados à possibilidade de turvação do meio (pela formação de compostos de baixa solubilidade) e questões relacionadas a toxicidade (a depender das espécies e da respectiva concentração). Segundo Pohl e colaboradores (2007a) outro fator a se considerar é a possibilidade de deterioração da bebida, considerando que os íons Fe(III) e Mn(II) podem alterar a qualidade sensorial de vinhos envelhecidos após seu engarrafamento, uma vez que se acredita que essas espécies possam ativar oxigênio molecular formando espécies reativas de O₂, como radical hidroxila. Contudo, de forma positiva estes elementos podem auxiliar no processo de fermentação, remoção de maus odores e, por fim, servir como fonte nutricional de mineral (IBANEZ et al, 2008).

1.3.1 Contaminação de espécies inorgânicas em bebidas alcólicas

As espécies inorgânicas, de forma mais específica os íons metálicos, podem estar presentes nas bebidas alcoólicas em função de diferentes possibilidades:

- i) plantas a partir da qual a bebida é feita, efeitos do solo, tratamento agroquímico e poluição do ambiente circundante (POHL, 2007b);
- ii) substâncias adicionadas durante a fabricação (lúpulo, ácidos, bases, gel de sílica, água de diluição, agentes aromatizantes, aditivos e estabilizadores) são fontes potenciais de íons metálicos (MAYER et al., 2003). Exemplo disto é a adição de CuSO₄ ao vinho pra remover odores de sulfetos (GREEN et al., 1997);
- iii) tipo de processo de produção: alguns metais podem aparecer em maior dosagem em bebidas a depender do seu processamento (fermentada ou destilada). Exemplo disto é o Ni, o qual é encontrado em maiores concentrações em bebidas fermentadas do que destiladas (DUGO et al., 2004);
- iv) equipamentos empregados no processo de produção: a presença de Cu em aguardente de cana, pois em muitos casos os alambiques geralmente utilizados na destilação são desse metal. Adicionalmente, o contato de vinho com equipamentos durante o processo de produção e barris é uma fonte habitual de Al, Cd, Cr, Cu, Fe e Zn (POHL, 2007b);

v) o engarrafamento de água e equipamentos também podem introduzir íons metálicos em bebidas. Por exemplo, o teor de Ca, Mg e Na em brandies depende da qualidade da água utilizada para a diluição após destilação (VARJU, 1972);

vi) envelhecimento/armazenamento: recipientes podem ser uma fonte de íons metálicos na bebida. Por exemplo, os elementos Cu e Zn podem ser introduzidos em cerveja por latas soldadas (MAYER et al., 2003).

Em função dessas possibilidades de contaminação, agências reguladoras de bebidas alcóolicas do Brasil limitam o teor de alguns elementos como o Cu em 5 mg L^{-1} e o Pb em $0,2 \text{ mg L}^{-1}$.

Ibanez e colaboradores (2008) realizaram uma revisão da literatura quanto a concentração de dez elementos distintos Ca, Cd, Cu, Fe, Pb, Mg, Ni, K, Na e Zn em diversas bebidas alcóolicas. Os elementos níquel e sódio foram encontrados em até $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ e 24 mg L^{-1} , respectivamente, em amostras de uísque escocês. Contudo, em amostras de vinho foram encontradas concentrações em até $0,052 \text{ mg L}^{-1}$ (Cd); $19,4 \text{ mg L}^{-1}$ (Ni); 3056 mg L^{-1} (K) e 310 mg L^{-1} (Na). Os demais elementos avaliados são representados na **Tabela 2**.

De acordo com os resultados apresentados na **Tabela 2** fica evidente a variabilidade na concentração dos diferentes elementos em função do tipo da bebida avaliada. Desta forma, o desenvolvimento de estratégias para reduzir este efeito, assim como um controle de qualidade contínuo e mais vigoroso deve ser considerado, em função principalmente do desenvolvimento das técnicas analíticas e estratégias de preparo de amostra. Assim, pode-se dar subsídios para que as agências regulamentadoras e órgãos de controle possam estabelecer níveis de concentração para os diferentes elementos nas bebidas alcóolicas, mais especificamente a cachaça, envelhecida ou não.

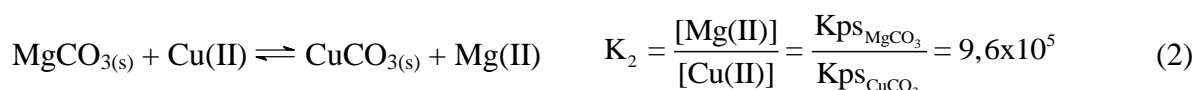
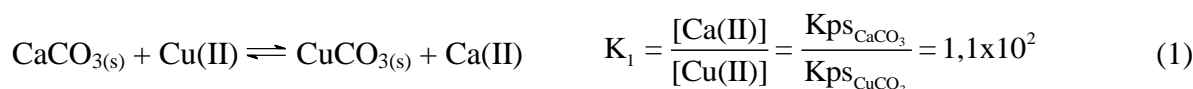
Tabela 2 - Concentração de íons metálicos em diferentes bebidas alcoólicas.

Bebida	Concentração (mg L ⁻¹)					
	Ca	Cu	Fe	Pb	Mg	Zn
Cerveja	-	58	25	0,245	-	68
Brandy	14,8	14,6	2,3	0,224	2,0	3,0
Cachaça	44,6	14,3	2,24	0,421	-	-
Conhaque	11	5,31	0,1	0,420	2,0	-
Gim	1,0	0,5	-	0,035	0,5	0,5
Rum	4,0	0,5	1,0	0,070	2,0	3,0
Uísque escocês	4,0	1,7	28	0,005	4	20
Tequila	-	11,80	-	-	-	-
Vodka	3,0	0,5	-	-	0,5	LOD
Uísque	4,0	0,5	0,1	0,195	1,0	0,5
Vinho	241	7,62	23,7	1,12	718	8,9

Fonte: Adaptada de IBANEZ et al, 2008.

1.3.2 Estratégias para remoção de íons metálicos em bebidas alcólicas

Os métodos para remoção de metais em bebidas variam em função do tipo da bebida e da natureza do elemento que se pretende remover. Os métodos de remoção podem ser desde o tratamento com adição de algum agente químico, como no método utilizado em aguardente de cana que se adiciona CaCO₃ (ou MgCO₃) para atuar em troca iônica com o Cu(II) ocorrendo a formação de um novo precipitado de cobre e aumentando, por consequência, a concentração de Ca(II) e/ou Mg(II) na bebida. As equações (1) e (2) mostram um favorecimento na formação do precipitado carbonato de cobre, principalmente com a adição do carbonato de magnésio, que possui maior constante de formação (NEVES et al, 2007), na troca dos íons.



Em alguns casos o próprio processo de envelhecimento em barris de madeira também pode remover alguns metais, como os íons Cu no uísque, em função da formação de complexos, os quais se ligam a madeira durante o envelhecimento, porém a taxa de remoção nesse caso depende de fatores como a reutilização do barril (ADAM et al., 2002).

Um método simples e de baixo custo para remoção de íons Cu(II) em cachaça consiste no uso de carvão ativado, o qual atua baseado no processo de adsorção. Entretanto, esse método deve ser usado com cautela para que compostos orgânicos responsáveis pelo aroma e sabor da bebida não sejam também removidos em quantidades que venham a prejudicar as características organolépticas. Segundo Lima e colaboradores (2009), o tratamento mais apropriado a ser utilizado pelo produtor depende dos teores iniciais dos componentes na bebida. Para cachaças com altas concentrações de cobre e/ou compostos orgânicos, tanto o carvão ativado quanto o compósito são apropriados. Se apenas o cobre deve ser removido, a resina catiônica é o tratamento mais apropriado, uma vez que foi observado que nesse tratamento há uma menor retenção de compostos orgânicos fundamentais para características sensoriais da bebida. A resina catiônica pode apresentar um índice de remoção superior a 95%, liberando Na^+ no evento da troca com o íon contaminante (LIMA et al, 2006).

1.3.3 Técnicas analíticas e preparo da amostra para determinação de espécies inorgânicas em bebidas alcoólicas

Uma vez que boa parte desses elementos é encontrada em baixas concentrações, é necessário o uso de técnicas analíticas sensíveis para suas determinações. Além disso, os valores permitidos pela legislação situam-se em concentrações na ordem de mg L^{-1} ou menos (OLIVEIRA, 2009). Portanto é comum o uso de técnicas sensíveis como espectrometria de absorção atômica (AAS) com atomização em chama ou eletrotérmica (forno de grafite), sistemas de geração de hidretos, além da espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Estas duas últimas técnicas apresentam sensibilidade a solventes orgânicos, porém oferecem uma grande vantagem de ser multi elementar, podendo determinar dezenas de elementos em uma só análise (TAYLOR et al, 2008). Outra técnica comumente aplicada é a voltametria, que apresenta vantagens como sensibilidade e seletividade, principalmente em processo de redissolução anódica (OLIVEIRA et al. 2010).

A maior parte das técnicas analíticas aplicadas à determinação de inorgânicos requer que a amostra esteja em solução aquosa e em condições adequadas para sua determinação, tornando o preparo da amostra uma etapa crítica na sequência analítica (SPAZIANI et al, 2006). Desta forma, o tratamento da amostra constitui um conjunto de procedimentos necessários para converter física e quimicamente uma amostra, recuperando o analito da matriz, eliminando-o de substâncias/espécies que interfiram na análise, de modo que permita

a determinação e quantificação do mesmo de forma mais precisa e exata (CAVICCHIOLI; GUTZ, 2003). Esta fase é a mais laboriosa, sujeita a erros e contaminações, e assim, requer maior demanda de tempo do operador (MAJORS, 1997).

A escolha do tratamento empregado é realizada em função das características da matriz, analito e das condições de análise empregadas que incluem, principalmente, o tipo de técnica e de instrumentação disponíveis no local de trabalho (CAVICCHIOLI; GUTZ, 2003). Dependendo da matriz, alguns analitos não requerem nenhum tratamento prévio, sendo analisados diretamente, enquanto outras matrizes podem envolver amplas etapas de tratamento. Assim a preparação para análise vai depender de cada caso em particular (ORLANDO et al., 2009).

Para determinação de espécies inorgânicas em bebidas alcóolicas através de técnicas espectrométricas baseada na absorção ou emissão atômica é comum a mineralização da amostra ou a simples diluição com ajuste da acidez. Matrizes mais complexas como vinhos e cervejas, que possuem uma carga orgânica maior requerem processo de digestão. Por outro lado bebidas como uísque, cachaça e vodka podem ser analisadas diretamente após diluição (NASCIMENTO et al, 1999)

A técnica de mineralização ou digestão consiste num processo de oxidação que utiliza geralmente ácido nítrico e peróxido de hidrogênio como agentes oxidantes em ambiente aquecido, decompondo a matriz orgânica em substâncias inorgânicas que poderão estar solubilizadas no meio. A digestão pode ser realizada em chapas de aquecimento, blocos digestores abertos ou microondas. Este último pode ser realizado tanto em frascos abertos quanto fechados e tem a vantagem de minimizar as perdas e contaminações, principalmente em frasco fechado (NOGUEIRA et al, 2008).

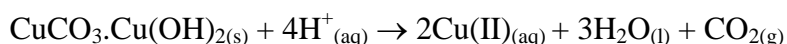
1.3.4 Espécies inorgânicas em cachaça

Em virtude da complexidade da composição química da cachaça, esta é dividida em fração orgânica e inorgânica. A primeira é constituída basicamente de álcoois, aldeídos, ésteres, ácidos carboxílicos, cetonas, entre outros compostos. A fração inorgânica é constituída principalmente de íons metálicos, tais como Al, Cd, Ca, Pb, Co, Cu, Cr, Fe, entre outros. A bebida também pode ser classificada em desejável ou não, dependendo das condições sensoriais, ou em tóxica e não tóxica, em relação à presença de algum contaminante que possa prejudicar a saúde do consumidor (ZACARONI et al., 2011).

As propriedades físico-químicas da cachaça dependem do ambiente de sua produção. Alguns fatores como matéria prima, produtos agroquímicos (pesticidas, insecticidas, herbicidas e fungicidas), solo, material utilizado na construção de equipamentos para fabricação (por exemplo, o destilador) pode levar a contaminações por espécies inorgânicas (CALDAS, OLIVEIRA; GOMES NETO, 2009). O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento determina, através do decreto 13/2005, padrões de qualidade quanto à presença de contaminantes inorgânicos em aguardente de cana, definindo níveis máximos somente para As, Cu e Pb em 0,1; 5 e 0,2 mg L⁻¹, respectivamente (MAPA, 2011). Desta forma, é importante realizar estudos mais sistemáticos, visando avaliar outras espécies e assim contribuir para que possam estabelecer níveis de concentrações para elas, além de avaliar os níveis já existentes.

1.3.4.1 Cobre na cachaça

Quando se pesquisa a presença de elementos inorgânicos em aguardente de cana, o cobre é sempre o elemento mais discutido. O cobre é comum na cachaça, pois provém do material usado no alambique. Durante a destilação ou quando o alambique não está em funcionamento, ocorre a formação de carbonato básico de cobre (azinhavre), que dissolvido por vapores alcoólicos ácidos contamina a bebida (FERNANDES et al., 2013), conforme reação abaixo:



O cobre é caracterizado como micro nutriente em pequenas proporções (0,9 mg / dia). Porém em grandes concentrações pode causar intoxicação, uma vez que a presença de íons cobre livres catalisa a formação de radicais livres de oxigênio, independente da presença de peróxido. Segundo o *Council for responsible nutrition* o limite superior tolerável de ingestão para Cu é de 10 mg / dia para um adulto saudável (COZZOLINO, 2012). Dessa forma é importante ter um controle quanto à presença de cobre na cachaça, visto que bebidas com teores excessivos de cobre podem causar efeitos depreciativos à saúde. Como já foi mencionada, a concentração máxima na cachaça definida pelo MAPA é de 5 mg L⁻¹ em cobre total.

Na tentativa de eliminar a contaminação por cobre, alguns produtores passaram a utilizar alambiques de aço, porém a bebida produzida foi considerada indesejável (SERAFIM et al, 2012). A variação do material que compõe a coluna de destilação no

processo de produção da aguardente altera as características químicas e sensoriais da bebida (CARDOSO et al., 2003). Um dos principais fatores que garante a cachaça feita em alambique de cobre mais desejável é que o cobre metálico presente nos alambiques age de forma a reduzir o teor de compostos sulfurados voláteis no destilado e, portanto, o desagradável odor típico de sulfetos (ODELLO et al., 2009). Outra vantagem do uso do alambique de cobre é que a cachaça produzida apresenta concentrações inferiores de carbamato de etila, comparado ao alambique de aço, pois a maior parte deste composto é eliminada na fração denominada “*cabeça*” durante o processo de destilação da bebida (SERAFIM et al, 2012).

Visto que a substituição do alambique de cobre deprecia qualidades sensoriais importantes na aguardente de cana, um processo simples e apropriado de limpeza do alambique consiste no emprego de água e caldo de limão (LEAL et al, 2003), para remoção do azinhavre, e possível redução dos níveis de cobre no produto final.

1.4 Justificativa do trabalho proposto

Em função do exposto acima, o processo de envelhecimento em barris de carvalho já é algo bem definido, porém, em relação ao envelhecimento natural nos barris de madeiras nativas, existem poucos estudos na literatura. A cachaça é um produto tipicamente nacional e a maturação em barris de madeiras nativas pode dar um toque maior à “*brasilidade*” da bebida, podendo favorecer até mesmo ao marketing do produto. No entanto, para favorecer o consumo da cachaça, tanto para o público interno, quanto para o público de outros países, é importante garantir a qualidade do produto. Com isso o trabalho proposto pretende observar, na cachaça em processo de envelhecimento, seu perfil inorgânico (comportamento dos elementos inorgânicos, em especial o cobre, e suas possíveis interações com a madeira dos barris). Além de avaliar alguns parâmetros orgânicos, como acidez acética e fenólicos totais, que podem interferir na qualidade final do produto.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a variação de parâmetros químicos de cachaças em processo de envelhecimento em barris de nove diferentes tipos de madeiras.

2.2 Objetivos específicos

- i)* Avaliar o efeito do envelhecimento da cachaça em função do tempo em relação a parâmetros como pH, acidez acética e espectro na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) para as nove diferentes madeiras que compõem os barris;
- ii)* Avaliar a concentração de compostos fenólicos totais, capacidade antioxidante e a relação destes parâmetros com o perfil do espectro de RMN ^1H para a região dos aromáticos;
- iii)* Realizar uma avaliação quanto ao perfil da concentração dos elementos Al, As, Ba, Cd, Pb, Ca, K, Mg, Na, P, S, Cr, Cu, Fe, Co, Mn, Mo, Ni, Se, Sn, Si, V e Zn nas amostras de cachaça durante o envelhecimento com reutilização dos barris;
- iv)* Indicar uma possível rota de origem dos elementos considerando o equilíbrio bebida/madeira dos barris em função do tempo e espécies extraídas;
- v)* Comparar os resultados obtidos das amostras de cachaça dos diferentes barris com valores preconizadas pela legislação e da literatura;
- vi)* Realizar tratamento estatístico dos resultados para tentar observar correlações entre as variáveis avaliadas, assim como, similaridades e diferenças empregando análise de componentes principais (PCA).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes que foram utilizados para preparo de soluções padrões, limpeza e descontaminação das vidrarias são de grau e pureza analítica. Todas as soluções foram preparadas empregando reagentes de grau analítico e água ultra pura (com resistividade específica de 18,2 MΩ cm, a partir de um sistema de purificação Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, USA).

As análises para determinação de elementos inorgânicos foram realizadas no laboratório de analítica da Universidade Federal da Bahia (UFBA). As determinações de pH, acidez acética e teor alcoólico, foram realizadas na Unidade Experimental de Produção de Derivados da Cana-de-Açúcar – UEPDCA/CTEC/UFAL, por meio da empresa incubada Nunes e Góes Beneficiamento e Comércio de Bebidas Ltda. As demais análises foram feitas no Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (IQB-UFAL).

3.1 Amostras

Foram adquiridos, pela Nunes e Góes Beneficiamento e Comércio de Bebidas Ltda, nove barris de 20 L cada, com dimensões 33 cm de diâmetro da base, 28 cm de diâmetro de topo e 44 cm de altura, todos com a mesma geometria (tronco de cone) para envelhecimento de cachaça. Os barris foram comprados novos, de fabricantes nacionais e de madeiras nativas da flora brasileira, à exceção do barril de carvalho (europeu) que foi reformado para a maturação da bebida. As madeiras usadas nos barris foram identificadas botanicamente pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT (Anexo 1). As madeiras constituintes dos nove barris foram: bálsamo (*myroxylon balsamum*), carvalho (*quercus sp.*), jaboti (*erisma uncinatum*), peroba (*paratecoma peroba*), jatobá (*hymenaea sp.*), jequitibá (*cariniana sp.*), itaúba (*mezilaurus itauba*), timborana (*piptadenia sp.*) e umburana (*amburana cearensis*), (VICENTE, 2011).

O enchimento dos barris, para as cinco utilizações consecutivas, foi feito com cachaça adquirida de uma destilaria local, J. Gomes Neto – Me (Joaquim Gomes, Alagoas, Brasil) e as cachaças foram armazenados nos barris por 12 meses (primeira utilização, ciclo 1) na posição vertical e no mesmo ambiente de envelhecimento, com pouca iluminação, temperatura entre 19,0 e 26,5°C, e umidade relativa do ar entre 67 e 80%, anotadas três vezes por semana, sempre nos mesmos dias e horários, nas instalações físicas da empresa incubada citada anteriormente, localizada no campus da Universidade Federal de Alagoas. Após esse período a cachaça envelhecida foi retirada e os barris, lavados com água potável e, seguido de drenagem de todo o líquido, para então, serem (re)utilizados em um novo ciclo de

envelhecimento. Em todas as (re)utilizações adotou-se este procedimento, porém, no início de cada ciclo de envelhecimento, com uma nova cachaça, sempre do mesmo lote de produção, para os nove barris. Em cada utilização, 20 L da cachaça não envelhecida (CNE) foram armazenados, em reservatórios de vidro, e mantidos como padrão de comparação.

Vale lembrar que todos os ciclos de envelhecimento foram conduzidos de forma convencional, conforme preconiza a legislação atual, ou seja, sem aditivos de qualquer natureza, como lascas de madeira, pó de serra, extrato, entre outros.

O acompanhamento do processo de envelhecimento foi realizado por meio de amostragens mensais, durante os doze meses, comparando-se com a CNE, que foi mantida em condições similares às cachaças em processo de envelhecimento (antes do início de cada ciclo e, também, mensalmente) e armazenada em freezer, após amostragem. As determinações de teor alcoólico, acidez acética e pH foram realizadas logo após as amostragens mensais, tanto para as cachaças em processo de envelhecimento, quanto para as CNEs.

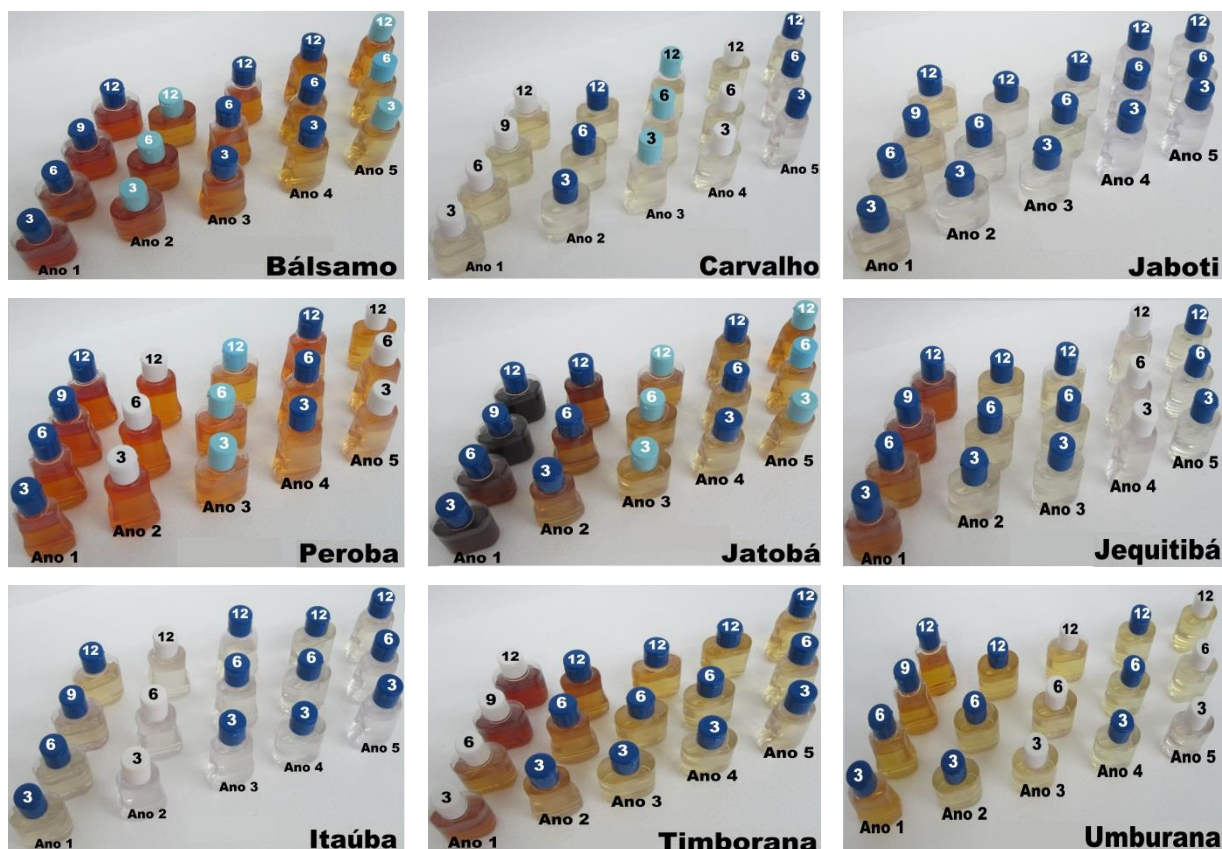
Para realização desse estudo foram selecionadas as amostras envelhecidas no período de 3, 6, 9 e 12 meses, para o primeiro ciclo de uso dos barris e 3, 6 e 12 meses para as quatro utilizações subsequentes, tendo como referência as respectivas CNEs. A denominação utilizada para as amostras foi o nome da madeira seguido pelo ano de utilização do barril e mês de envelhecimento, como por exemplo: peroba 1.12 ou a forma abreviada Per 1.12 (refere-se à amostra coletada no primeiro ciclo de utilização do barril no mês 12).

Das amostras armazenadas em freezer, foram retiradas alíquotas de 30 mL e armazenadas em frascos plásticos (polietileno) em temperatura ambiente. Foi analisado um total de 149 amostras de cachaça, considerando as CNEs e as cachaças em envelhecimento nos barris de nove diferentes tipos de madeiras, como ilustra a **Figura 4**.

3.2 Espectro no UV-Vis

O espectro na região do UV-Vis das amostras de cachaça em envelhecimento e da CNE foi realizado utilizando o espectrofotômetro MultiSpec 1501 (Shimadzu), o qual apresenta uma escala com máximo de 10 em absorvância. A amostra foi adicionada diretamente em uma cubeta de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico e realizada a varredura na faixa de 200 – 800 nm.

Figura 4- Amostras de cachaça em processo de envelhecimento em barris de nove diferentes tipos de madeiras selecionadas para análise de diferentes parâmetros.



Fonte: Autor, 2014.

3.3 Ensaio do sequestro do radical DPPH[•]

Para o preparo da solução do radical DPPH[•] (Sigma) foi pesado 0,0120 g e solubilizado em metanol. A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e o volume completado com álcool metílico. A concentração final da solução foi de 600 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (SHARMA; BHAT, 2009).

Para aplicação do método, em um tubo falcon de 10 mL foram adicionados 0,20 mL da solução do radical DPPH[•] (600 $\mu\text{mol L}^{-1}$), 1,0 mL da amostra previamente diluída ou solução de referência e 2,8 mL de metanol 30% (v/v), nesta ordem, totalizando um volume final de 4,0 mL. Foram aguardados 30 min e realizou-se a medida espectrofotométrica em 527 nm, com cubetas de vidro de 1,0 cm de caminho óptico. O sinal de referência foi obtido a partir de uma solução semelhante a anterior, no entanto, a amostra foi substituída por metanol 30% (v/v). O ácido gálico foi empregado como referência e os resultados da capacidade antioxidante foram expressos em equivalentes (mg L^{-1}) do mesmo.

3.4 Ensaio do sequestro do radical ABTS^{•+}

A solução estoque do radical derivado do ácido 2,2-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico (ABTS, 5 mmol L⁻¹) foi preparada pela dissolução de 0,0260 g de ABTS (Sigma) em água deionizada; em seguida foi acrescentada à solução resultante 3,0 mL de uma solução de K₂S₂O₈ (Merck) a 5 mmol L⁻¹. O conteúdo foi adicionado a um balão volumétrico de 10 mL, o qual teve seu volume completado pela adição de água deionizada. Após 16 h de incubação ao abrigo da luz, a solução foi diluída para 25 mL com tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹ com pH ajustado para 7,2 ± 0,1 (ARTS *et. al.*, 2004).

Para o método empregando o radical ABTS^{•+}, em um tubo falcon de 10 mL adicionou-se 0,220 mL da solução estoque do radical ABTS^{•+} (5 mmol L⁻¹), 1,0 mL da solução padrão ou da amostra previamente diluída e aferiu-se com água. Aguardou-se 15 min após a mistura dos reagentes e procedeu-se a medida espectrofotométrica em 734 nm, empregando-se cubetas de vidro com 1,0 cm de caminho óptico. O sinal de referência foi obtido a partir de uma solução semelhante a anterior, no entanto, a amostra foi substituída por água. A curva analítica para o procedimento empregando ABTS^{•+} foi construída empregando-se ácido gálico como padrão de calibração. O ácido gálico foi usado como referência e os resultados da capacidade antioxidante foram expressos em equivalentes (mg L⁻¹) do mesmo.

3.5 Método de Folin–Ciocalteu (compostos fenólicos totais)

O reagente de Folin–Ciocalteu foi obtido comercialmente (Vetec). O mesmo antes do uso foi diluído em água deionizada na proporção de 1:5 (v/v) (VARGAS *et al.*, 2008). Para o preparo da solução de carbonato de sódio (75 g L⁻¹) foram pesados 7,5 g de Na₂CO₃ (Reagen Quimibrás) e solubilizado em água. A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e o volume completado com água. Em seguida, a mesma foi armazenada em um recipiente de polietileno.

Para aplicação do método, em um balão volumétrico de 5,0 mL foram inseridos, 250 µL do reagente de Folin–Ciocalteu previamente diluído (1:5), 250 µL da solução de Na₂CO₃ (75 g L⁻¹) e 1,0 mL da amostra ou solução de referência. O volume final de 2,5 mL foi completado com água deionizada e aguardou-se 30 min. As medidas espectrofotométricas foram realizadas em 770 nm, com cubetas de vidro com 1,0 cm de caminho óptico.

O branco (sinal analítico de referência) foi obtido a partir de uma solução semelhante à anterior, onde o volume da amostra foi substituído por água deionizada. Neste ensaio o ácido gálico foi utilizado como referência para obtenção da curva analítica. A partir dos dados

obtidos pela equação da curva analítica, calculou-se a concentração total de compostos fenólicos na amostra em equivalentes (mg L^{-1}) de ácido gálico.

3.6 Preparo de amostra e análise por ressonância magnética nuclear (RMN ^1H)

Em um tubo tipo falcon foram adicionados 3 mL (quando usou-se $\text{DMSO-}d_6$ como solvente) ou 5 mL (quando usou-se a mistura D_2O e CD_3OD como solvente) das amostras de cachaça, e em seguida este sistema foi colocado no rotavapor (Buchi, modelo R-200) para remoção da fração alcoólica presente na bebida. Após esta etapa a amostra foi resfriada em um freezer com temperatura a -80°C por 24 h. Em seguida a amostra, congelada, foi submetida ao processo de liofilização por mais 24 h. Por fim a amostra desidratada foi dissolvida em 600 μL de $\text{DMSO-}d_6$ ou D_2O e CD_3OD na proporção de 1:1 (v/v).

Por fim, as amostras foram analisadas no equipamento de ressonância magnética nuclear (Bruker, modelo Avance) operando na frequência de 400 MHz para o núcleo de hidrogênio.

3.7 Determinação do pH

A determinação do pH foi efetuada através da utilização do potenciômetro Digimed modelo DM 20 com eletrodo combinado de vidro, ideal para meios aquosos em geral, sucos de frutas, cervejas, leite, produtos químicos fotográficos e solos.

3.8 Determinação da acidez acética

Consistiu na titulação das amostras utilizando uma solução padronizada de NaOH 0,05 mol L^{-1} e fenolftaleína 1% (m/v) como indicador. Os resultados foram expressos em mg de ácido acético por 100 mL de álcool anidro.

3.9 Constituintes inorgânicos

As amostras foram diluídas vinte vezes numa solução ácida de HNO_3 1% (v/v). Foi adicionado etanol às curvas analíticas, de modo a apresentar a mesma concentração alcoólica das amostras diluídas, sendo 2% (v/v) em etanol. A técnica utilizada para determinação dos constituintes inorgânicos foi a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES. Varian, modelo, Vista PRO). Os parâmetros instrumentais utilizados para o ICP OES estão apresentados na **Tabela 3**. Não foi utilizado padrão interno. A escolha das linhas de emissão foi baseada no critério das maiores razões sinal/ruído.

Tabela 3 - Parâmetros instrumentais do ICP OES.

Parâmetro	Especificação
Sistema óptico	Echelle
Detector	solid CCD (167–785 nm)
Potência (W)	1300
Rádio frequência do gerador (MHz)	40
Câmara de nebulização	ciclônica
Nebulizador	sea spray
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,5
Vazão do gás no nebulizador (L min ⁻¹)	0,70
Vazão de bombeamento da amostra (L min ⁻¹)	0,70
Tempo de integração do sinal (s)	1
Tempo de estabilização do instrumento (s)	15
Taxa de bombeamento (rpm)	15
Diâmetro interno do tubo central da tocha (mm)	2,3
Linhas espectrais (nm)	Al I 396,152; Ca II 396,847; Cd II 214,439; Cr II 206,158; Cu I 324,754; Fe II 238,204; K I 769,897; Mg II 279,553; Mn II 260,568; Mo I 203,846; Na I 589,592; Ni 221,648; P I 178,222; S I 181,972; Se I 196,026; Si I 251,611; Sn II 189,927; V II 309,310; Zn 206,200.

I: linha atômica; II: linha iônica

Fonte: Autor, 2014.

3.10 Limites de detecção (LOD), quantificação (LOQ) e teste de recuperação

O conhecimento do LOD (definido como início do intervalo em que é possível distinguir com uma dada confiança estatística (normalmente 95%), o sinal do branco do sinal da amostra e como tal indicar se o analito em questão está ausente ou presente na amostra) e o LOQ (definido como a menor concentração do analito que produz um sinal analítico a partir do qual pode ser quantificado) da metodologia aplicada é essencial porque são esses valores que mostram se é possível alcançar os níveis de concentração do analito em determinadas amostras em relação aos valores estabelecidos pela legislação.

Os limites de detecção e quantificação foram calculados de acordo com as fórmulas (1) e (2), respectivamente:

$$\text{LOD} = \frac{3\sigma_{N-1}}{S} + C_{\text{branco}} \quad (1)$$

$$\text{LOQ} = \frac{10\sigma_{N-1}}{S} + C_{\text{branco}} \quad (2)$$

onde, σ_{N-1} é o desvio padrão do branco; C_{branco} (mg L⁻¹) a concentração relativa ao sinal do branco e S o coeficiente angular da curva analítica (IPAC, 2011).

A recuperação é um procedimento que reflete a quantidade de um determinado analito, recuperado no processo, em relação à concentração original da amostra. Portanto é

relacionada à exatidão e possibilita expressar a influência da matriz na quantificação dos analitos de interesse. No teste de recuperação foi adicionado às amostras do segundo ciclo de uso dos barris uma concentração de $5,00 \text{ mg L}^{-1}$ do padrão dos elementos Ca, K, Mg, Na e P; para os demais elementos foi adicionado $0,50 \text{ mg L}^{-1}$.

3.11 Avaliação da correlação entre as variáveis

Foram construídas nove matrizes de correlação linear, referente às diferentes variáveis avaliadas quanto as amostras de cachaças envelhecidas nos nove barris de diferentes madeiras. As amostras selecionadas para esta avaliação foram as do ciclo 1 (CNE e 1.3, 1.6, 1.9 e 1.12) e ciclo 2 (CNE e 2.3, 2.6 e 2.12). Destaca-se que para alguns analitos, a sua presença na avaliação de correlação foi considerada desde que a concentração do mesmo fosse quantificável. O programa *Origin*[®] 9.0 foi utilizado para construir as tabelas de correlações.

3.12 Análise de Componentes Principais - PCA

Foi construída uma matriz com nove linhas, representadas pelas madeiras dos nove barris os quais as amostras de cachaça sofreram envelhecimento, e 147 colunas, representadas pelos constituintes inorgânicos: Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, S, Se, Si, V e Zn, além do valor de absorvância no $\lambda_{\text{máx}}$, pH, acidez acética e fenólicos totais determinados nas cachaças em processo de envelhecimento no primeiro e segundo ciclo de utilização dos barris.

Para normalização dos resultados das diferentes variáveis empregadas, foi realizado um auto escalonamento. Este procedimento foi baseado na subtração de cada valor absoluto da variável selecionada, pela média do conjunto de dados, e em seguida dividido pelo respectivo desvio padrão. Essa estratégia foi aplicada a todas as variáveis utilizadas. O programa *The Unscrambler*[®] versão 9.7 foi utilizado para o cálculo da análise de componentes principais, aplicando o método de validação cruzada (*cross validation*). Por fim, para seleção das variáveis mais significativas, foi empregada a ferramenta estatística *Modeling Power*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

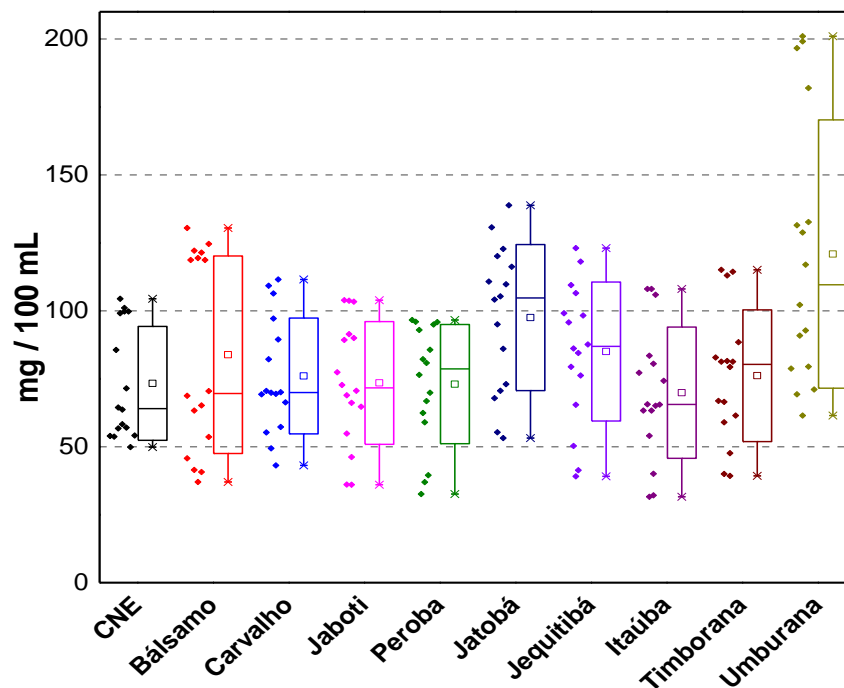
4.1 Acidez acética e pH

Foi avaliada a acidez acética na CNE e nas bebidas em processo de envelhecimento nos nove barris para todas as amostras no intervalo de cinco ciclos. A Instrução Normativa Nº 13, de 29 de Junho de 2005, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, regulamenta acidez volátil, em no máximo 150 mg / 100 mL de álcool anidro expressa em ácido acético. Um alto teor de acidez volátil (entenda-se acidez acética) pode representar uma fermentação mal conduzida, relacionada a fatores como tipo da levedura, tempo, temperatura e pureza da fermentação (MIRANDA; HORII; ALCARDE, 2006). Alta acidez também pode ser atribuída a contaminações da cana ou do mosto por bactérias acéticas (MARINHO; RODRIGUES; SIQUEIRA, 2009). Como mostrado na **Figura 5** (**Tabela 1** do APÊNDICE A), a acidez acética da CNE se encontra, em sua maior parte, numa faixa de concentração de 50 a 100 mg / 100 mL de álcool anidro. Contudo as cachaças envelhecidas tiveram suas concentrações de acidez mais dispersas, inclinando para um aumento na acidez, se apresentando, em sua maioria, entre 50 e 150 mg / 100 mL. Alcarde e colaboradores (2010) também encontraram comportamentos semelhantes em seu trabalho com cachaça envelhecida por 24 meses em barris das madeiras (amendoim, ararua, jequitibá, cabreúva, pereira, carvalho, umburana, grápia e ipê-roxo), os quais atribuíram o aumento da acidez à reação de oxidação do etanol que forma aldeído acético e por fim oxida-se a ácido acético. Além disso, compostos originários da madeira como ácidos orgânicos não voláteis, componentes secundários, taninos e compostos fenólicos, favorecem o aumento da acidez da aguardente em envelhecimento.

As bebidas estão com concentração de acidez acética dentro da legislação, 150 mg / 100 mL de álcool anidro, à exceção de quatro cachaças em envelhecimento em barril de umburana que apresentaram concentrações em torno de 200 mg / 100 mL de álcool anidro, nível impróprio para comercialização. A **Figura 6** mostra o comportamento da acidez acética na bebida em função do seu tempo de envelhecimento. Nota-se que as quatro amostras de cachaça que extrapolaram o limite sofreram maturação no primeiro ciclo de utilização do barril de umburana. O primeiro ciclo apresentou maior extração de compostos orgânicos, fato esse que corrobora com discussões posteriores sobre cor e concentração de fenólicos totais, com isso pode concluir que a bebida recebeu uma carga maior de ácidos orgânicos, extrapolado o limite preconizado pela legislação. Observou-se também, **Figura 6**, que algumas CNEs apresentaram acidez mais alta, já do seu processo de produção e estocagem.

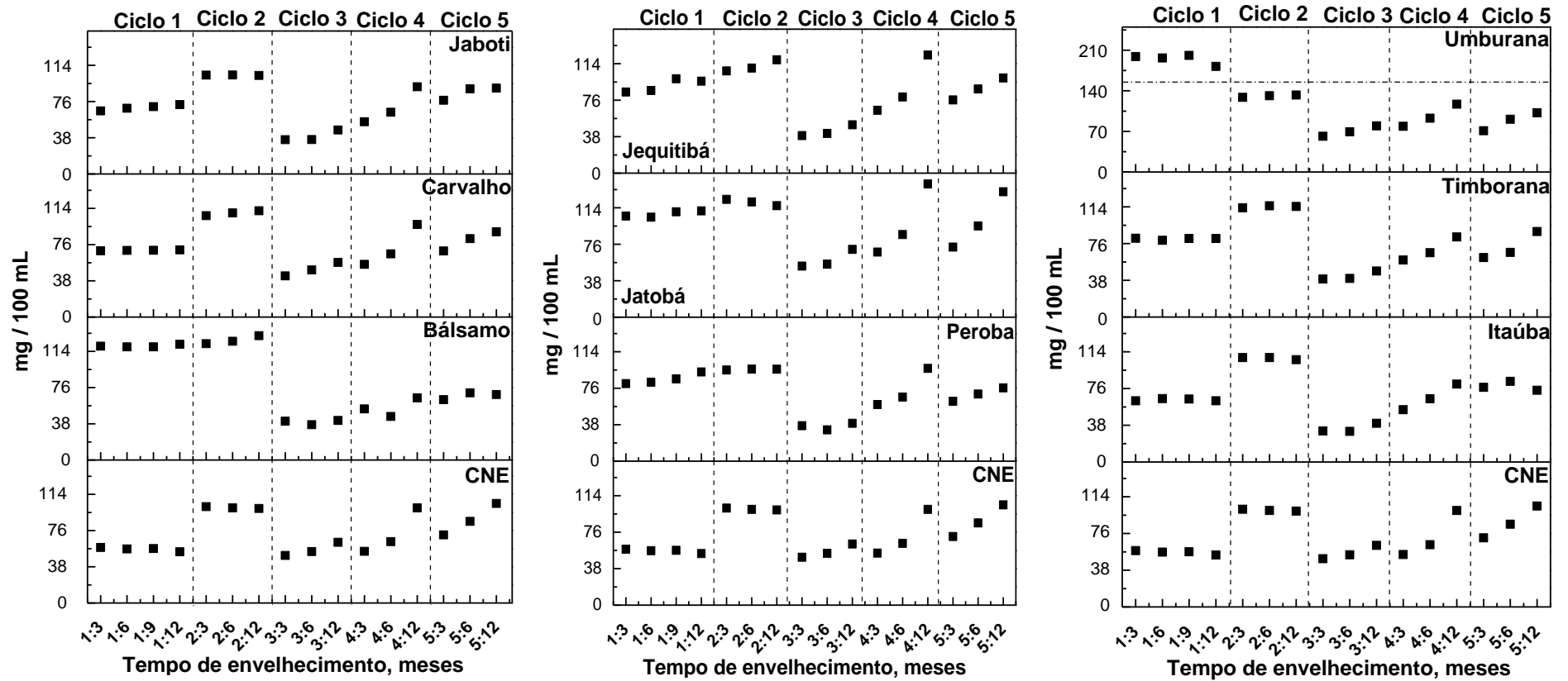
Porém, na maioria dos casos, a acidez tende a aumentar com o tempo, tanto nas CNEs, quanto nas bebidas em envelhecimento. Este comportamento foi atribuído ao processo causado pela oxidação do etanol, conduzindo à formação de ácido acético, e nas bebidas em envelhecimento soma-se à extração de ácidos fracos, como já mencionado.

Figura 5 – Gráfico tipo Box-plot em relação a acidez acética (mg / 100 mL de álcool anidro) das CNEs e das cachaças em processo de envelhecimento nos nove barris de madeiras distintas. Os pontos a direita da caixa representam a distribuição da concentração das amostras, a caixa está representada entre o quartil inferior (25%) e o quartil superior (75%) dos valores das amostras, o traço dentro da caixa representa a mediana e o ponto central dentro da caixa representa a média.



Fonte: Autor, 2014.

Figura 6 - Perfil de variação da concentração da acidez acética (mg / 100 mL de álcool anidro) em função do tempo, nas amostras de cachaças em processo de envelhecimento.



Fonte: Autor, 2014.

O envelhecimento da cachaça apresenta como consequência, normalmente, um aumento da acidez e diminuição no pH (MIRANDA et al., 2008). No entanto, nas amostras analisadas, não houve um comportamento similar ao descrito na literatura quanto ao pH das bebidas envelhecidas em comparação à CNE, conforme mostra a **Figura 7** (**Tabela 2** do APÊNDICE A). As amostras maturadas em barris de jaboti sofreram diminuição no pH, enquanto as amostras maturadas em barris de peroba e umburana aumentaram seu pH, em relação a CNE. As demais cachaças envelhecidas mantiveram o valor do pH semelhante à CNE. Como mencionado anteriormente, a bebida, ao maturar, pode sofrer oxidação e também receber do barril compostos orgânicos como ácidos de baixa volatilidade (ALCARDE; SOUZA; BELLUCO, 2010). Com isso o comportamento do pH pode estar associado à liberação desses ácidos de baixa volatilidade.

A **Figura 8** mostra o comportamento do pH na bebida em função do seu tempo de envelhecimento. De modo geral as bebidas em processo de envelhecimento sofrem pouca variação do seu pH, já as CNEs foram mais sensíveis às variações de pH, pois elas possuem uma carga de ácidos fracos menor, consequentemente, menor eficiência no processo tamponante.

Figura 7 - Gráfico tipo Box-plot em relação ao pH da CNE e das cachaças envelhecidas nos nove barris de madeiras distintas. Os pontos à direita da caixa representam a distribuição da concentração das amostras, a caixa está representada entre o quartil inferior (25%) e o quartil superior (75%) dos valores das amostras, o traço dentro da caixa representa a mediana e o ponto central dentro da caixa representa a média.

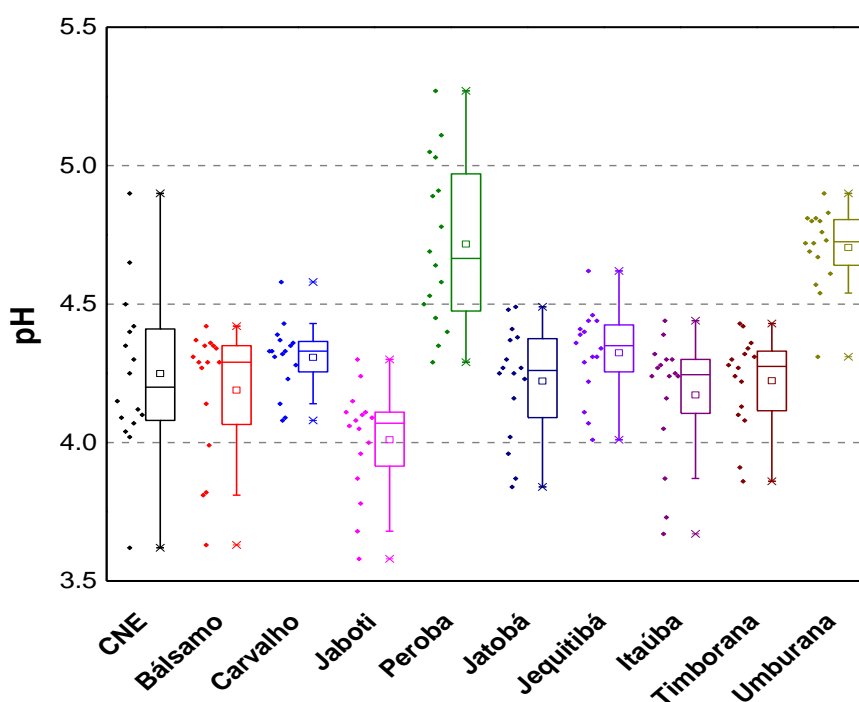
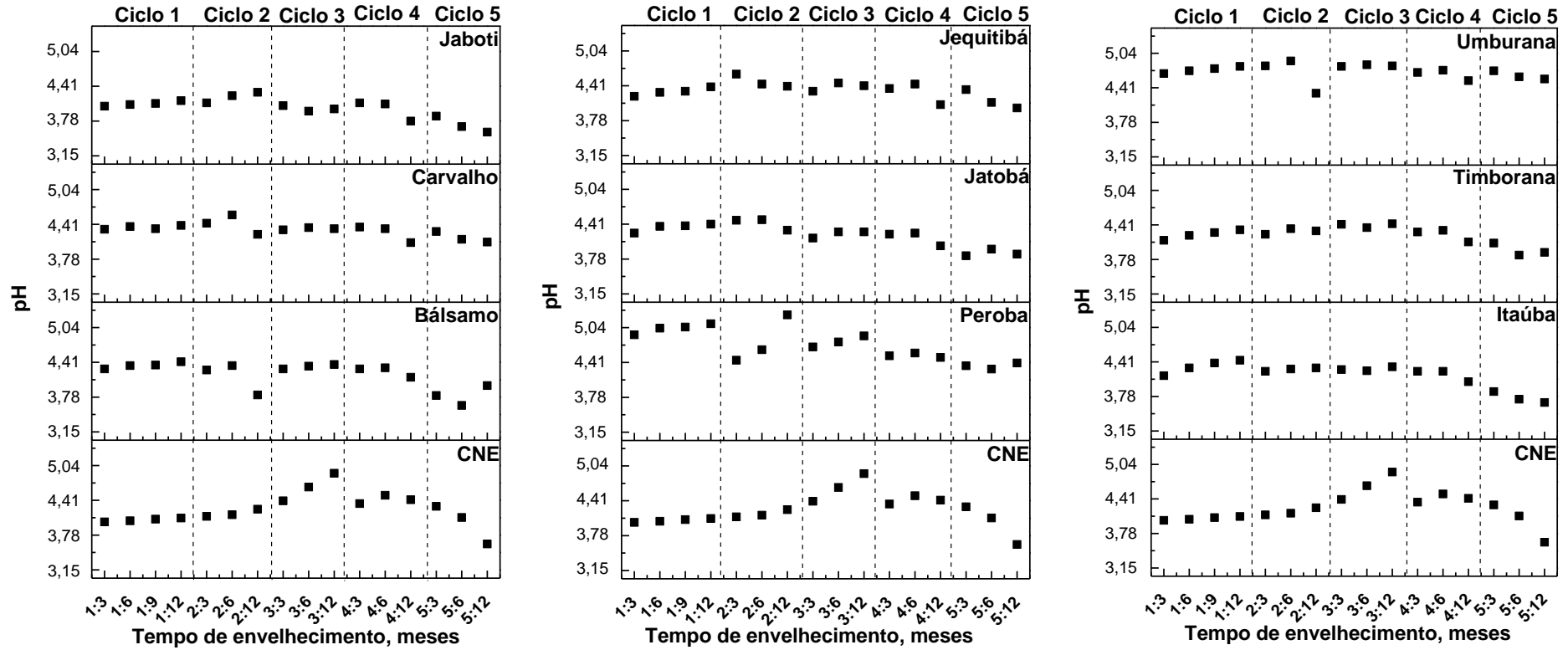


Figura 8 - Perfil de variação do pH em função do tempo, nas amostras de cachaças em processo de envelhecimento.



Fonte: Autor, 2014.

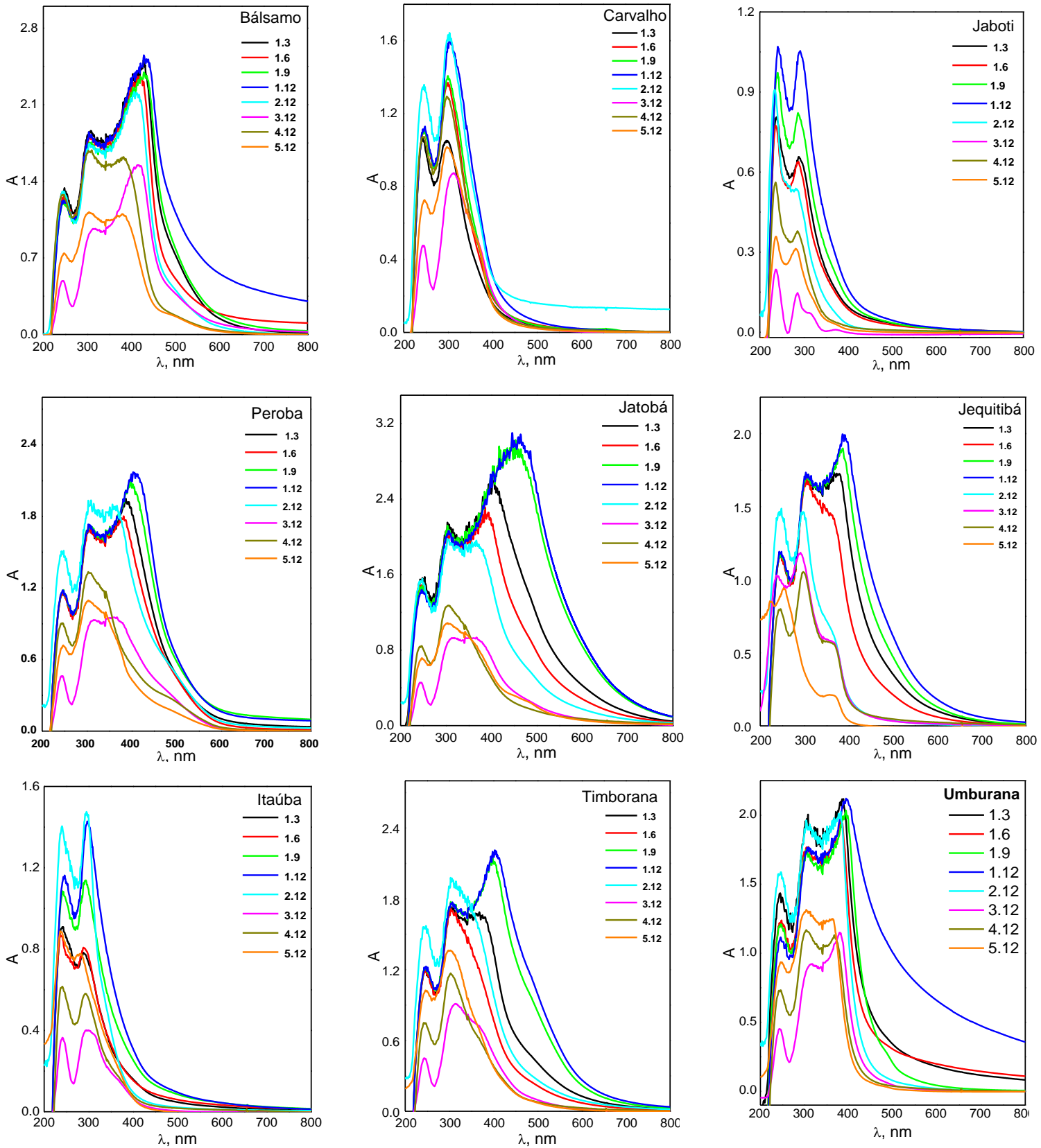
4.2 Avaliação da cor

A cor é um parâmetro importante na aceitabilidade da cachaça (MARINHO; RODRIGUES; SIQUEIRA, 2009). As amostras de cachaça envelhecida foram analisadas em espectrofotômetro, numa faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm. No entanto, como se pode ver na **Figura 9 (Tabela 3 do APÊNDICE A)**, as bandas de absorção molecular ocorreram principalmente entre 200 e 500 nm. O espectro eletrônico de absorção é uma somatória das contribuições das diversas transições eletrônicas e, portanto, trata-se de uma resultante muitas vezes bastante complexa (SILVA et al., 2012).

A coloração na cachaça envelhecida indica a extração de compostos orgânicos da madeira do barril para a bebida (PARAZZI et al., 2008). A quantidade de compostos extraídos, ou seja, a transferência de massa do barril para a cachaça (**Figuras 9 e 10**), aumentou em função do tempo. Na cachaça dos nove barris, a coloração aumentou gradativamente com tempo de armazenamento da bebida de três, seis, nove e doze meses do primeiro ciclo. A cachaça envelhecida em jatobá se destacou, proporcionando uma cor mais intensa, apresentando absorvância máxima em torno de 3,0.

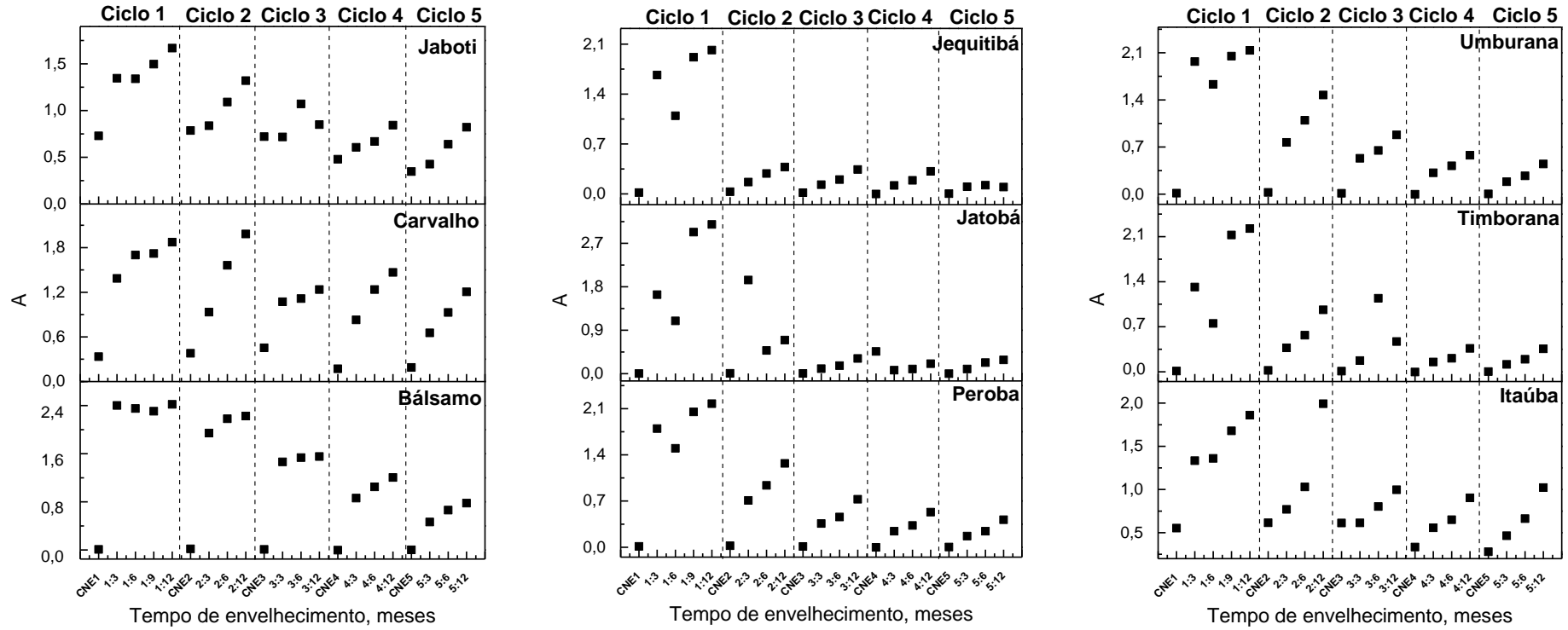
Em relação à reutilização dos barris, as cachaças apresentaram uma redução sistemática da intensidade do sinal quanto á absorvância. Esse fato é justificável, visto que a cada reutilização dos barris, menos compostos orgânicos foram extraídos. Segundo Miranda e colaboradores (2008) a coloração da aguardente ao longo do período de envelhecimento torna-se amarelada devido à extração de compostos, principalmente taninos, e suas reações de oxidação, são responsáveis pelo progressivo escurecimento ou intensificação da cor amarelo-alaranjado em bebidas sob maturação em madeiras. Outros compostos liberados durante o processo de extração são: óleos voláteis, açúcares, glicerol e ácidos orgânicos não voláteis, que também modificam o aroma e o sabor da bebida (PARAZZI et al., 2008).

Figura 9 - Espectros de absorção molecular na região do UV-Vis das cachaças maturadas em barris de nove madeiras distintas.



Fonte: Autor, 2014

Figura 10 - Perfil de variação da absorvância relativo ao comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{m\acute{a}x}$) em função do tempo de armazenamento das amostras de cachaças envelhecidas nos barris das diferentes madeiras.



Fonte: Autor, 2014.

4.3 Fenólicos totais e capacidade antioxidante

A determinação de compostos fenólicos em cachaça foi feita aplicando o método de Folin-Ciocalteu (FC) em relação à concentração de compostos fenólicos totais (em equivalentes de ácido gálico), para avaliar como este parâmetro variou em função do tempo de envelhecimento das cachaças, levando em conta o tipo de madeira. Os resultados obtidos encontram-se na **Figura 11** (**Tabela 4** do APÊNDICE A).

Através dos resultados ficou claro o aumento contínuo do teor de fenólicos totais em função do tempo de maturação da bebida. No primeiro ciclo de utilização dos barris houve uma maior liberação dos compostos fenólicos. No entanto notou-se que a partir do segundo e/ou terceiro ciclo de uso dos barris, a depender da madeira, a liberação de fenólicos totais foi bastante semelhante nos ciclos subsequentes. Ressalta-se que o barril de carvalho foi reformado para uso, logo a extração de compostos orgânicos pode ter sido comprometida. As bebidas envelhecidas nos barris de umburana, jatobá e bálsamo do primeiro ciclo se destacaram na liberação de compostos fenólicos. Algumas das bebidas, armazenadas no primeiro ciclo dos barris, apresentaram concentrações, em equivalente de ácido gálico, próxima de vinho branco e tinto, sendo 201 e 1917 mg L⁻¹, respectivamente (LIMA, 2014).

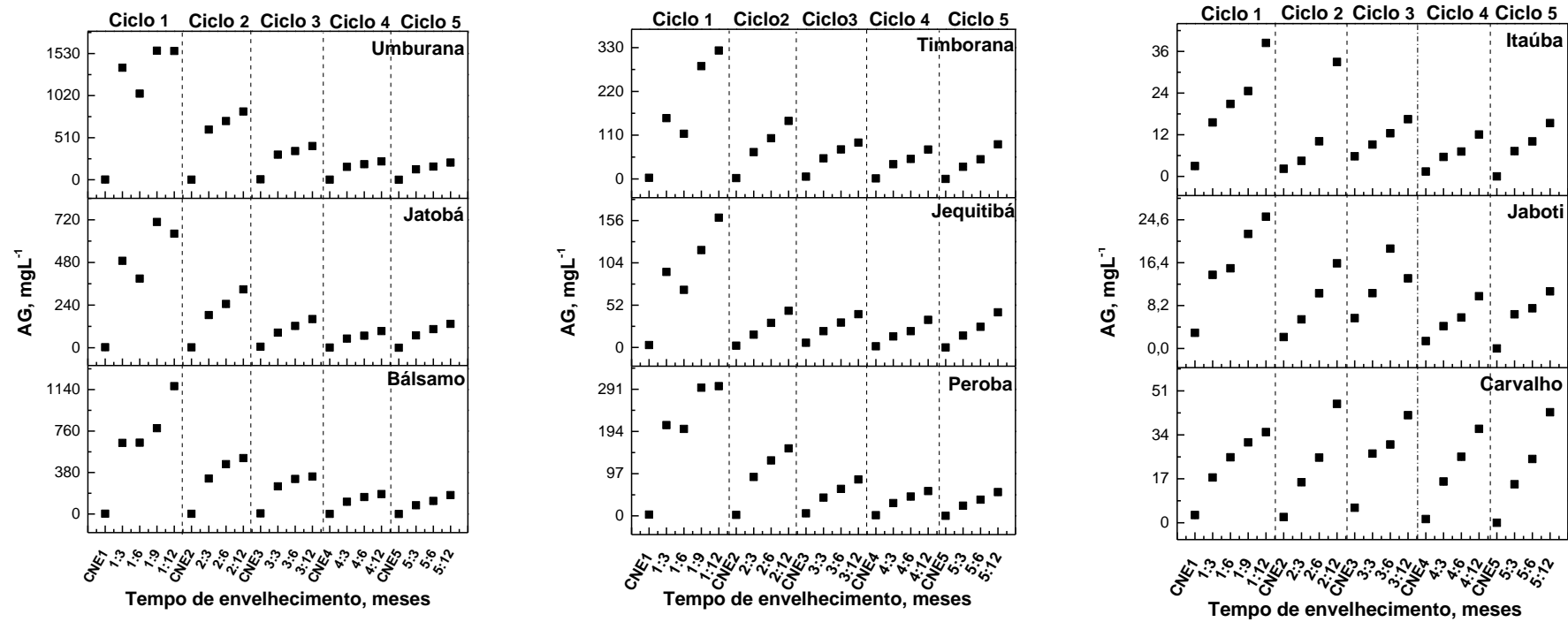
Uma vez que o primeiro ciclo de utilização dos barris foi o mais significativo na extração de fenólicos totais, este ciclo foi escolhido para fazer os ensaios de inibição dos radicais DPPH[•] (reage preferencialmente com compostos lipofílicos) e ABTS^{•+} (reage preferencialmente com compostos hidrofílicos), métodos empregados para estimar a capacidade antioxidante, além de comparar os resultados com o método de Folin-Ciocalteu (FC) para o mesmo período. Os valores para esta avaliação estão expressos na **Tabela 4**.

Tabela 4 – Resultados para os métodos ABTS^{•+}, DPPH[•] e FC para o mês 12 do primeiro ciclo de envelhecimento (1.12). Concentração expressa em mg L⁻¹ como equivalentes de ácido gálico. *N* = 3

Madeira	ABTS	DPPH	FC
Bálsamo	354 ± 1	194 ± 2	1171 ± 5
Carvalho	17,3 ± 0,1	3,08 ± 0,02	35,0 ± 0,1
Jaboti	10,2 ± 0,2	1,05 ± 0,01	25,2 ± 0,1
Peroba	247,0 ± 0,7	2,03 ± 0,02	298 ± 1
Jatobá	259,2 ± 0,3	93,1 ± 0,8	642 ± 2
Jequitibá	56,8 ± 0,4	3,08 ± 0,02	35,0 ± 0,1
Itaúba	10,8 ± 0,1	1,58 ± 0,01	38,4 ± 0,1
Timborana	134,9 ± 0,9	36,8 ± 0,1	323 ± 2
Umburana	1326 ± 5	12,3 ± 0,1	1560 ± 8

Fonte: Autor, 2014.

Figura 11- Avaliação da concentração de compostos fenólicos totais (mg L^{-1} em AG) nas bebidas envelhecidas nos nove barris de madeiras distintas. N = 3.



Fonte: elaborado pelo autor, 2014.

Os resultados para os métodos empregando DPPH• e ABTS•+ foram concordantes com o método de FC, à exceção da cachaça envelhecida em umburana, para o DPPH•. Para se estabelecer uma relação entre resultados obtidos pelos diferentes métodos foi realizada uma análise de correlação (intervalo de 95% de confiança). Para estas relações se obtiveram as seguintes equações:

$$C_{\text{DPPH}} = 0,17(\pm 0,01)C_{\text{FC}} - 9,9(\pm 5,7), r = 0,9898$$

$$C_{\text{ABTS}} = 0,31(\pm 0,04)C_{\text{FC}} + 26(\pm 21), r = 0,9594$$

$$C_{\text{DPPH}} = 0,49(\pm 0,09)C_{\text{ABTS}} - 15(\pm 18), r = 0,9127$$

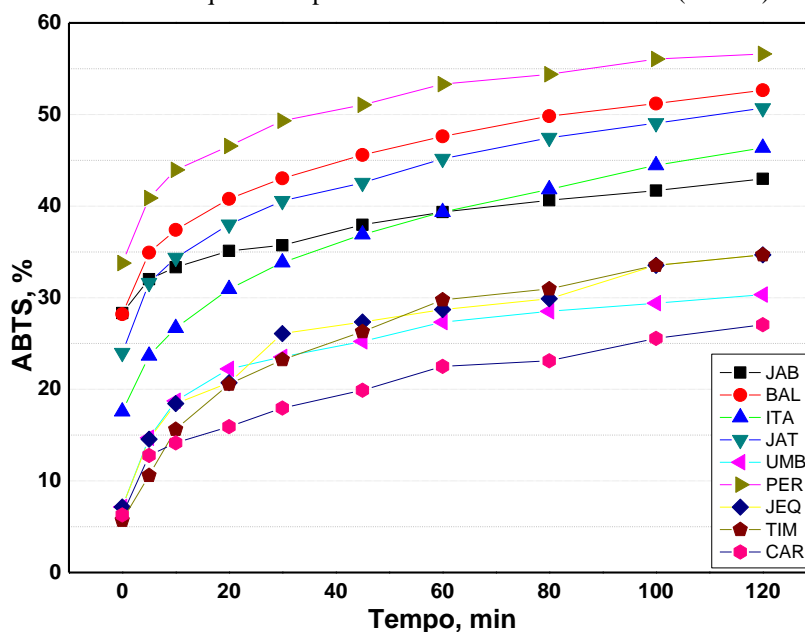
Observou-se pelas equações que os resultados entre os diferentes métodos para capacidade antioxidante não apresentam coeficiente angular próximos à unidade. Isto já era esperado visto que cada método responde a substâncias com diferentes características e os mesmos apresentam mecanismos de reação distintos (transferência de elétrons, transferência de átomos de hidrogênio ou ambos). Contudo, percebeu-se que o coeficiente angular da relação entre ABTS•+ vs FC foi maior quando comparado com DPPH• vs FC, provavelmente em função do meio de extração dos compostos da madeira (água e etanol) favorecer a extração de compostos mais hidrofílicos. Por fim, percebeu-se que as correlações entre todos os métodos foram elevadas, indicando que existe uma relação direta entre concentração de compostos fenólicos extraídos e capacidade antioxidante.

Na **Figura 12** pode-se visualizar as curvas cinéticas de consumo do radical ABTS•+ em função do tipo de cachaças envelhecidas nos nove barris para um período de 120 min. Para tanto todas as cachaças foram diluídas para mesma concentração em equivalentes de ácido gálico (1 mg L⁻¹) em função dos resultados obtidos pelo método do ABTS•+ (**Tabela 4**). As amostras empregadas neste estudo foram envelhecidas no primeiro ciclo de uso do barril, após um período de doze meses de maturação. Este estudo visou avaliar a reatividade dos diferentes compostos presentes em cada cachaça, visto que todas as amostras foram levadas a uma condição comum de concentração. De modo geral o consumo do radical ABTS•+ variou de forma mais evidente nos primeiros 20 min, em seguida praticamente foi estabelecido um patamar até completar os 120 min.

Observa-se que as bebidas apresentaram cinética de reação com o radical ABTS•+ diferente, mesmo em concentrações equivalentes iguais. Destaque para a bebida maturada em barril de peroba e bálsamo que apresentaram consumo do radical acima de 50%. Contudo, pelos resultados da **Tabela 4**, a cachaça de peroba não foi a que apresentou a maior capacidade antioxidante. Porém, por esta avaliação os compostos que a compõe são os mais

reativos frente a este radical. De forma contrária, a cachaça de carvalho foi a que apresentou compostos com menor reatividade (consumiu ~30% do radical), corroborando com os resultados de concentração (**Tabela 4**). Mas, nesse caso deve ser considerado que o barril de carvalho já fora utilizado antes de maturar cachaça. A cachaça de umburana (a com maior capacidade antioxidante) foi a segunda menos reativa (após 120 min), indicando que seus compostos não reagem de forma tão efetiva com o radical $ABTS^{\bullet+}$.

Figura 12 – Curva de consumo percentual do radical $ABTS^{\bullet+}$ em função do tempo para as cachaças envelhecidas em nove barris de distintas madeiras quanto ao primeiro ciclo de envelhecimento (mês 12).



Fonte: Autor, 2014.

4.3.1 Avaliação do perfil espectral das cachaças envelhecidas empregando RMN 1H e comparação com parâmetros relacionados à capacidade antioxidante.

Os sinais presentes no espectro de ressonância magnética nuclear para o núcleo de hidrogênio (RMN 1H) são característicos do ambiente químico da molécula, ao qual o núcleo de hidrogênio faz parte; logo é possível associar o perfil espectral relativo ao deslocamento químico (δ) dos hidrogênios com a presença/ausência de determinados grupos ou funções orgânicas e classes de compostos em amostras complexas (SILVERSTEIN, 2000). De forma genérica, os principais deslocamentos químicos quanto ao núcleo de 1H são:

Tabela 5 - Regiões de deslocamento químico (ppm) no espectro de ressonância magnética nuclear para o núcleo de ^1H .

Tipo de próton	Tipo de composto	Deslocamento químico, ppm
RCH_3	alifático	0,9
R_2CH_2	alifático	1,3
R_3CH	alifático	1,5
$\text{C}=\text{C}-\text{H}$	vinílico	4,6 – 5,9
$\text{C}=\text{C}-\text{H}$	vinílico conjugado	5,5 – 7,5
$\text{Ar}-\text{H}$	aromático	6,6 – 8,0
$\text{Ar}-\text{C}-\text{H}$	benzílico	2,2 – 3,0
$\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$	alílico	1,7
$\text{HC}-\text{OH}$	álcool	3,4 – 4,0
$\text{HC}-\text{OR}$	éter	3,3 – 4,0
$\text{RCOO}-\text{CH}$	éster	3,7 – 4,1
$\text{HC}-\text{COO}-\text{R}$	éster	2,0 – 2,2
$\text{HC}-\text{COOH}$	ácido	2,0 – 2,6
$\text{HC}-\text{C}=\text{O}$	compostos carbônicos	2,0 – 2,7
RCHO	aldeídos	9,0 – 10
ROH	hidroxila	2,0 – 4,0
$\text{Ar}-\text{OH}$	fenol	4,0 – 12,0
RCOOH	ácido carboxílico	10 – 13,2
$\text{HC}-\text{NHR}$	amina	1,5 – 2,0
RNH_2	amino	1,0 – 5,0
$\text{RNHC}(=\text{O})\text{R}'$	amida	5,0 – 8,5
$\text{HC}-\text{C}-\text{OH}$	açúcar	3,5 – 5,0

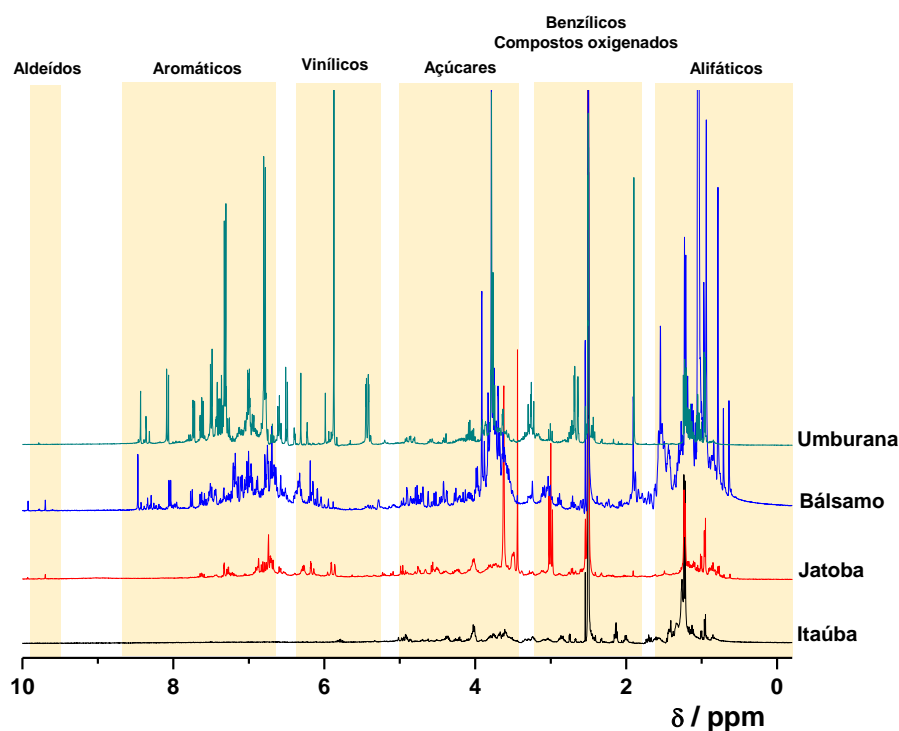
Fonte: SILVERSTEIN, 2000

Na literatura não foi encontrado nenhum trabalho que relacione a influência do envelhecimento da cachaça em uma determinada madeira com o respectivo espectro de hidrogênio empregando ressonância magnética nuclear (RMN). Desta forma, foi selecionada amostras somente do primeiro ciclo relativas aos meses 3, 6 e 12 em função da maior concentração de compostos orgânicos extraídos. O primeiro objetivo era avaliar se iriam existir diferenças entre os espectros de RMN ^1H para as cachaças envelhecidas em diferentes madeiras e se este perfil iria mudar em função do tempo de armazenamento para uma mesma madeira. Desta forma, para este estudo, foram selecionadas quatro amostras com perfis distintos para se realizar uma comparação em função das principais classes de compostos presentes nas amostras de cachaças envelhecidas. Vale ressaltar que o espectro da CNE, quando comparado com as demais, não apresentou sinais (linha de base).

De acordo com a **Figura 13** percebeu-se diferenças significativas nos perfis espectrais em função da madeira onde a cachaça foi envelhecida. Sendo possível, inferir que a região onde mais se observou diferenças (ausência e presença) de sinais foi em relação aos

aromáticos (6,5 a 8,5 ppm). Nesta região estão presentes, preferencialmente, os sinais dos compostos fenólicos. Não implica que todos os compostos aromáticos sejam fenólicos, mas sabe-se que todos os compostos fenólicos são aromáticos.

Figura 13 - Perfil dos espectros de RMN ^1H ($\text{DMSO-}d_6$) para as cachaças envelhecidas em umburana, bálsamo, jatobá e itaúba e identificação dos principais tipos de hidrogênio. Todas as amostras foram do ciclo 1, mês 12.



Fonte: Autor, 2014.

Inicialmente foi utilizado o solvente $\text{DMSO-}d_6$ após liofilização da amostra (eliminar água e concentrar a amostra) por conseguir solubilizar diferentes classes de compostos de forma eficiente para aquisição dos espectros de RMN ^1H . Em seguida se comparou o perfil espectral com uma mistura D_2O (água) e CD_3OD (metanol) na proporção 1:1 visando simular as condições da cachaça. Percebeu-se de acordo com a **Figura 14** que os espectros (ciclo 1, mês 3, 6 e 12) apresentaram o perfil similar ao $\text{DMSO-}d_6$. Desta forma, foi realizada uma avaliação da variação da área integrada relativa aos hidrogênios aromáticos em função do tempo de envelhecimento das cachaças (considerando somente a mistura água e metanol deuterado como solvente), os quais estariam relacionados com os compostos fenólicos. Os resultados deste estudo são apresentados na **Figura 15**.

A área integrada correspondente ao deslocamento químico de 6,5 a 8,5 ppm, relativo à região dos hidrogênios aromáticos para as cachaças envelhecidas nas diferentes madeiras, aumentou linearmente de forma sistemática para todas as amostras, exceto umburana, onde

observou-se um patamar (**Figura 15, Tabela 5** do APÊNDICE A). Estes resultados indicaram que os compostos aromáticos (fenólicos ou não) foram extraídos da madeira para cachaça gradativamente. Assim, foi avaliado se existia uma correlação entre as áreas relativas à região dos compostos aromáticos com os resultados para compostos fenólicos totais (FC), capacidade antioxidante (DPPH• e ABTS^{•+}) e cor. As equações obtidas para esta avaliação são apresentadas abaixo:

$$A_{\text{integrada}} = 0,98(\pm 0,49)C_{\text{FC}} - 98(\pm 325), r = 0,6025$$

$$A_{\text{integrada}} = 0,67(\pm 0,39)C_{\text{ABTS}} - 124(\pm 257), r = 0,5497$$

$$A_{\text{integrada}} = 0,05(\pm 0,07)C_{\text{DPPH}} - 11(\pm 47), r = 0,2434$$

$$A_{\text{integrada}} = 0,004(\pm 0,004)A_{\lambda_{\text{máx}}} - 1,93(\pm 0,27), r = 0,3476$$

Através das equações acima, observou-se que a área integrada correlacionou positivamente com concentração de fenólicos totais e com capacidade antioxidante para o método do ABTS^{•+}. Entretanto houve uma baixa correlação com os resultados para o DPPH•, isso provavelmente pode estar associado a polaridade dos compostos extraídos, visto que o método do DPPH• responde melhor a compostos lipofílicos. Por fim, a $A_{\lambda_{\text{máx}}}$ nem sempre coincide ou está relacionada aos compostos fenólicos. Em função deste fato se atribuiu a baixa correlação ($r = 0,3476$) entre a área integrada para região dos aromáticos e a cor das amostras.

Figura 14 - Espectros de RMN ^1H (400 MHz) das amostras de cachaças envelhecidas (ciclo 1) em meio de D_2O (50% v/v) e CD_3OD (50% v/v) (3, 6 e 12 meses de armazenamento) e $\text{DMSO-}d_6$ (para o mês 12).

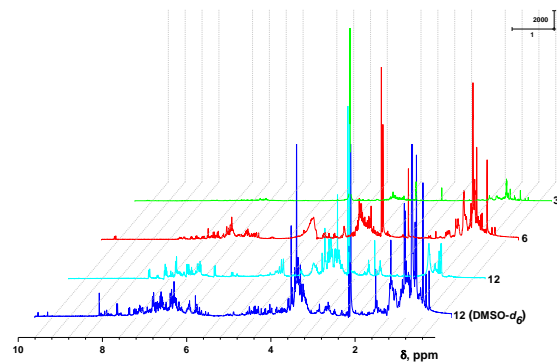
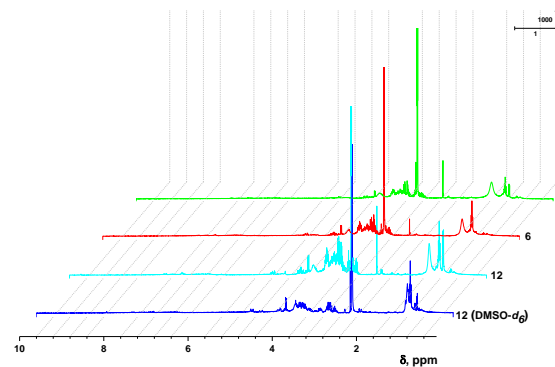
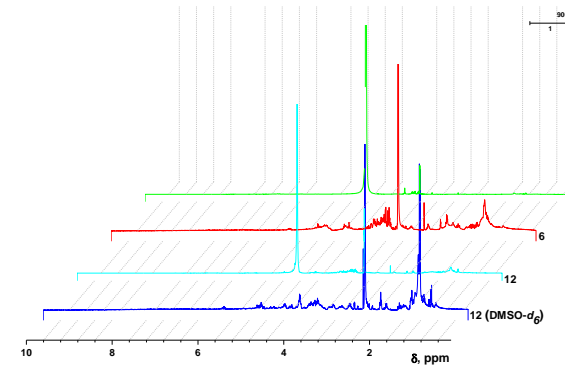
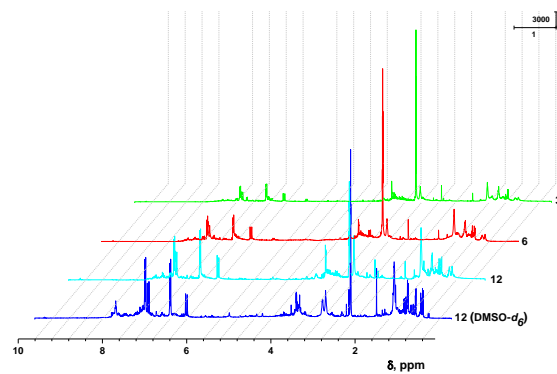
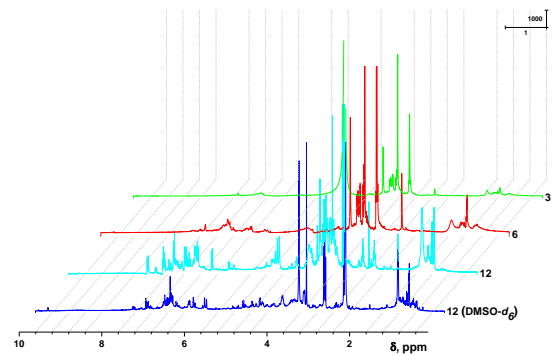
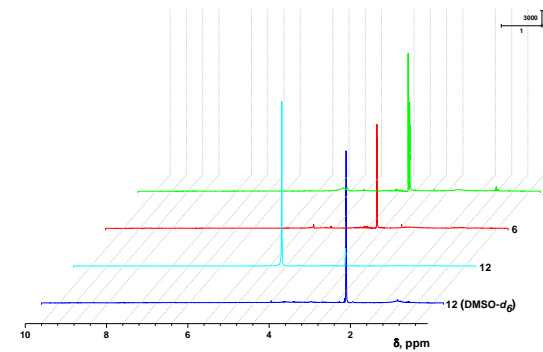
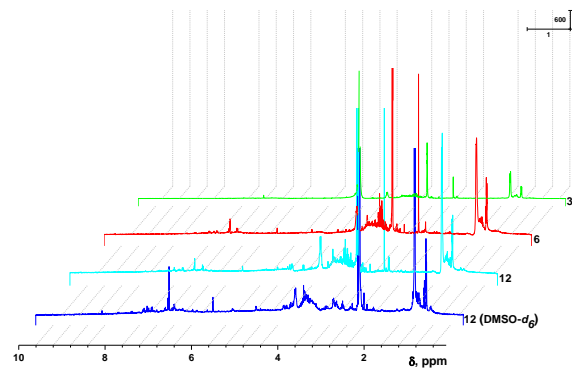
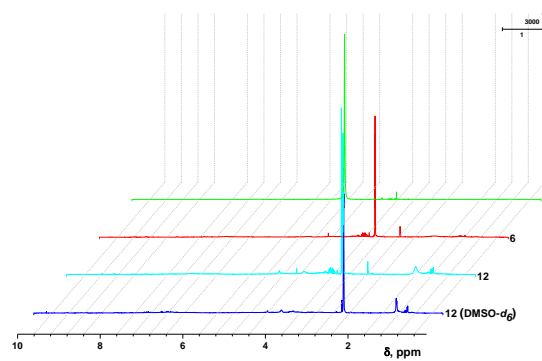
Bálsamo**Carvalho****Jaboti****Peroba****Jatobá****Itaúba**

Figura 14 (Continuação) - Espectros de RMN ^1H (400 MHz) das amostras de cachaças envelhecidas (ciclo 1) em meio de D_2O (50% v/v) e CD_3OD (50% v/v) (3, 6 e 12 meses de armazenamento) e $\text{DMSO-}d_6$ (para o mês 12).

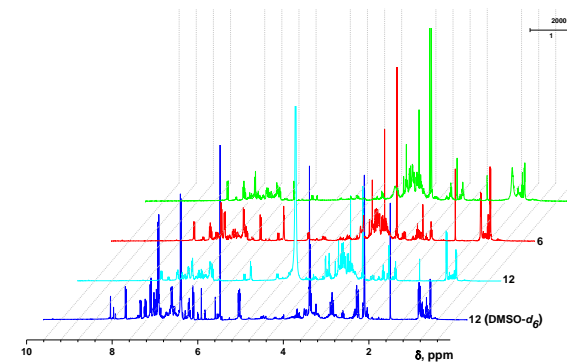
Jequitibá



Timborana

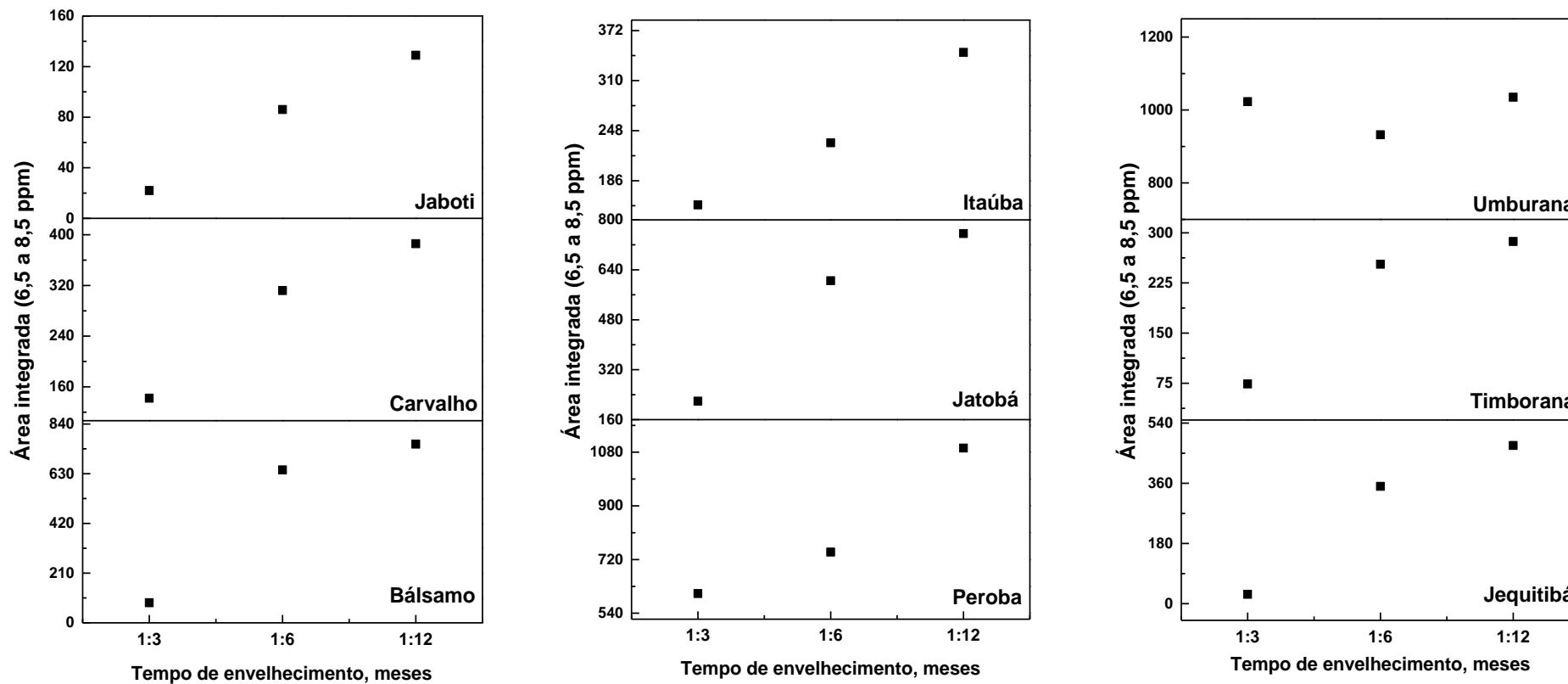


Umburana



Fonte: Autor, 2014

Figura 15 - Perfil de variação da área integrada na região de 6,5 a 8,5 ppm (aromáticos) relativo aos espectros de RMN ^1H (400 MHz) das amostras de cachaças envelhecidas (ciclo 1) em meio de D_2O (50% v/v) e CD_3OD (50% v/v).



Fonte: Autor, 2014

4.4 Determinações da composição mineral das amostras de cachaça em processo de envelhecimento: efeito da madeira e tempo de armazenamento

As técnicas espectrométricas baseadas na emissão atômica são sensivelmente afetadas pela composição da solução na qual estão presentes os analitos de interesse. O teor de solventes orgânicos pode afetar diferentes parâmetros analíticos e instrumentais desde a quantidade de amostra que chega ao sistema de atomização, distribuição do tamanho das partículas, sensibilidade do método, entre outros aspectos (GINÉ, 1998). Neste sentido, visando eliminar a etapa de preparo da amostra empregando estratégias de decomposição da matéria orgânica, avaliou-se a possibilidade da determinação direta dos analitos após diluição das amostras e compatibilização da curva analítica em relação ao teor final do solvente.

Foram realizadas curvas analíticas para avaliação dos níveis de concentração dos elementos químicos medidos com teor alcoólico semelhante às amostras (38-40%), as quais foram diluídas dez, quinze, e por fim vinte vezes. As duas diluições iniciais aplicadas não obtiveram bons coeficientes de correlação linear r (**Tabela 6**), em função da alta concentração alcoólica, uma vez que presença de solvente orgânico volátil no ICP OES, como o etanol, é um problema, pois apresenta maior eficiência no transporte e altera a distribuição do tamanho das gotículas, favorecendo uma maior quantidade de amostra que chega ao sistema de atomização, quando comparado com amostras aquosas. Este fato gera efeitos indesejáveis, destaque para obtenção de um plasma instável (LIMA, et. al., 2009), o que compromete a validade dos resultados. Portanto, o aumento do grau da diluição pode ser utilizado como solução para essa limitação quanto ao teor de álcool na amostra, quando se pretende realizar a análise direta das amostras (onde o preparo seria somente a diluição da mesma). Em contrapartida, a diluição aplicada pode ter sido determinante para a não quantificação de alguns elementos como arsênio, bário e chumbo.

Tabela 6 - Parâmetros relacionados a curva analítica em função do grau de diluição. Sendo: I₁:X = intensidade do sinal analítico de emissão atômica em função da diluição da solução, X = fator de diluição, a = coeficiente angular da curva analítica, b = coeficiente linear da curva analítica, r = coeficiente de correlação. O número de pontos para todas as curvas analíticas foi n = 8.

Elemento	Faixa linear, mg L ⁻¹	I ₁ :X = aC + b								
		X = 10			X = 15			X = 20		
		a	b	r	a	b	r	a	b	r
Al	0,05 – 5,0	94 ± 12	177 ± 24	0,93578	200 ± 31	168 ± 36	0,92549	14098 ± 3	578 ± 2	0,99966
As	0,05 – 5,0	30,1 ± 3,5	-21,9 ± 6,8	0,94883	19,3 ± 4,9	-18,2 ± 5,6	0,83287	320 ± 14	203 ± 12	0,99705
Ba	0,05 – 5,0	499 ± 82	-269 ± 158	0,90730	1044 ± 90	197 ± 104	0,97498	33559 ± 194	-317 ± 166	0,99995
Ca	0,50 – 100,0	1121 ± 95	-1504 ± 4322	0,97610	1280 ± 49	-1697 ± 2376	0,99565	1,14E6 ± 40752	4,46E5 ± 2,09E5	0,99904
Cd	0,05 – 5,0	182 ± 27	-118 ± 53	0,92037	471 ± 40	-147 ± 47	0,99752	27458 ± 153	-129 ± 131	0,99995
Co	0,05 – 5,0	50,6 ± 38,6	-597 ± 55	0,53061	20,5 ± 20,4	-150 ± 24	0,35466	6317 ± 27	-59,9 ± 24	0,99997
Cr	0,05 – 5,0	28,0 ± 12,9	-238 ± 25	0,60871	8,71 ± 8,83	-90 ± 10	0,34921	1184 ± 22	-18,0 ± 19	0,99977
Cu	0,05 – 5,0	150 ± 30	134 ± 57	0,87400	388 ± 38	-150 ± 45	0,96750	11079 ± 60	97 ± 52	0,99995
Fe	0,05 – 5,0	5,0 ± 28,0	-444 ± 42	0,08021	4,4 ± 50,5	-478 ± 59	0,03312	22732 ± 98	-271 ± 83	0,99997
K	0,50 – 100,0	367 ± 27	-1926 ± 1245	0,98136	412 ± 15	-1696 ± 739	0,99594	9142 ± 61	-1401 ± 2050	0,99993
Mg	0,50 – 100,0	748 ± 70	-3756 ± 3213	0,97055	848 ± 45	-2784 ± 2169	0,99178	2,45E5 ± 1124	71213 ± 37478	0,99914
Mn	0,05 – 5,0	46,6 ± 28,7	-529 ± 55	0,49687	214 ± 98	-945 ± 114	0,63700	11586 ± 65	-55 ± 56	0,99995
Mo	0,05 – 5,0	11,5 ± 3,3	-9,16 ± 5,91	0,79930	22,1 ± 14,1	-83,2 ± 14,4	0,48711	2324 ± 21	-14 ± 18	0,99987
Na	0,50 – 100,0	7,88 ± 1,44	-109 ± 66	0,90009	4785 ± 262	-10500 ± 12719	0,99114	77165 ± 922	29926 ± 15754	0,99992
Ni	0,05 – 5,0	11,5 ± 3,3	-43,6 ± 6,4	0,77574	18,7 ± 5,0	-23,7 ± 5,81	0,81636	2022 ± 12	-15 ± 11	0,99994
P	0,50 – 100,0	18,5 ± 1,0	75,6 ± 47,4	0,98917	36,1 ± 0,4	133 ± 19	0,99962	1159 ± 8	-476 ± 281	0,99992
Pb	0,05 – 5,0	6,35 ± 7,03	-120 ± 13	0,30409	6 ± 615	-46,9 ± 7,1	0,37774	278 ± 3	-27 ± 3	0,99997
S	0,05 – 5,0	41,0 ± 8,4	218 ± 16	0,86594	97,7 ± 17,7	215 ± 20	0,90031	85 ± 4	118 ± 3	0,99922
Se	0,05 – 5,0	39,9 ± 2,4	3,82 ± 4,62	0,98592	87,3 ± 18,6	-137 ± 22	0,87137	551 ± 8	3 ± 6	0,99971
Si	0,05 – 5,0	44,3 ± 26,0	-291 ± 50	0,51605	75,9 ± 61,0	-343 ± 71	0,42538	3574 ± 15	365 ± 13	0,99975
Sn	0,05 – 5,0	16,2 ± 3,2	-6,41 ± 6,21	0,87087	2,0 ± 13,7	-135 ± 16	0,05435	416 ± 2	118 ± 2	0,99996
V	0,05 – 5,0	39,5 ± 6,4	-80,9 ± 12,3	0,90924	76,0 ± 14,6	-82,7 ± 17,0	0,89095	18322 ± 106	-165 ± 91	0,99995
Zn	0,05 – 5,0	322 ± 24	-122 ± 46	0,97847	831 ± 86	-175 ± 100	0,96431	2131 ± 10	-15 ± 8	0,99997

Fonte: Autor, 2014.

As amostras diluídas dez e quinze vezes apresentaram baixa sensibilidade (coeficiente angular) em suas curvas analíticas, porém, conforme a diluição alcoólica aumentou para vinte vezes a sensibilidade apresentou valores mais adequados para o trabalho como indicado na **Tabela 6**. Somando a esse aspecto os coeficientes de correlação linear passaram a apresentar valores, em sua maioria, maior que 0,9999. Portanto, a diluição de vinte vezes foi aplicada na análise das amostras.

Os valores de limite de detecção e quantificação para os elementos selecionados para avaliação nas amostras de cachaça foram calculados conforme as fórmulas I e II do item experimental. Na **Tabela 7** estão apresentados os valores de LOD e LOQ, para os elementos selecionados visando a determinação dos mesmos nas amostras de cachaça em processo de envelhecimento em diferentes madeiras em função do tempo de armazenamento. Os valores do LOD estão de acordo com a Legislação para quantificação dos elementos As (0,10 mg L⁻¹), Cd (0,02 mg L⁻¹) e Pb (0,20 mg L⁻¹) únicos elementos com concentração limite estabelecida pela ANVISA.

Tabela 7 - Valores de LOD e LOQ para o método aplicado, N=10.

Elementos	LOD, mg L⁻¹	LOQ, mg L⁻¹
Al	0,14	0,46
As	0,10	0,33
Ba	0,02	0,06
Ca	0,05	0,18
Cd	0,001	0,003
Co	0,01	0,04
Cr	0,05	0,16
Cu	0,01	0,03
Fe	0,01	0,04
K	0,36	1,18
Mg	0,28	0,92
Mn	0,01	0,03
Mo	0,01	0,03
Na	0,04	0,13
Ni	0,01	0,03
P	0,24	0,79
Pb	0,003	0,01
S	0,10	0,33
Se	0,003	0,01
Si	0,01	0,03
Sn	0,01	0,04
V	0,002	0,006
Zn	0,01	0,03

Fonte: Autor, 2014.

Para o teste de recuperação foram obtidos valores percentuais entre 90 e 110% para a maioria dos elementos. Os valores estão expressos na **Tabela 8**.

Tabela 8 - Teste de recuperação (%) para os elementos inorgânicos, com recuperação de 5,0 mg L⁻¹ para Ca, K, Mg, Na e P, e 0,50 mg L⁻¹ para os demais elementos.

Barris	Elementos																						
	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Se	Si	Sn	V	Zn
Bálsamo	82	198	85	86	103	90	99	96	97	76	96	131	98	79	103	94	101	115	97	69	82	92	103
Carvalho	100	244	98	96	104	100	101	101	98	82	98	134	102	76	103	97	108	125	102	73	107	92	106
Jaboti	93	231	94	93	104	98	101	99	98	83	99	135	102	78	103	98	102	147	107	72	109	92	106
Peroba	94	220	95	96	103	98	101	95	98	80	98	134	101	76	103	96	103	129	96	70	102	91	106
Jatobá	99	220	91	92	102	95	100	89	95	78	100	139	100	76	102	93	103	147	100	70	95	91	103
Jequitibá	95	221	92	94	104	93	104	106	99	82	103	141	104	76	104	96	96	147	102	72	107	93	107
Itaúba	97	218	93	99	108	96	107	94	103	87	102	138	107	83	107	100	109	139	107	74	111	95	111
Timborana	99	221	93	97	107	95	103	92	101	85	101	137	105	78	106	99	98	159	103	63	105	94	110
Umburana	101	223	97	90	102	99	100	102	93	80	96	149	54	74	101	94	105	141	96	46	100	90	105

Fonte: Autor, 2014.

Como já indicado, o tipo e o tempo de contato da cachaça com a madeira (entenda-se barril) podem conduzir a efeitos benéficos quanto à qualidade da bebida (IBANEZ et al., 2008). Contudo, poucos estudos foram realizados no intuito de avaliar a influência do tipo de madeira na composição do barril e do tempo de envelhecimento, em relação à migração ou adsorção de elementos químicos (em diferentes formas) da madeira para o produto final. Desta forma, foram selecionados e quantificados, quando possível, 25 elementos químicos em relação à concentração total em amostras de cachaça em processo de envelhecimento em barris de bálsamo, carvalho, jaboti, peroba, jatobá, jequitibá, itaúba, timborana e umburana por ICP OES. A presença de um elemento relacionado a um determinado nível de concentração, seja como nutriente ou agente tóxico, pode levar a possíveis interferências sensoriais, além de influenciar em parâmetros como pH, acidez, cor, entre outros (MIRANDA et al., 2007).

Em função das diferenças entre os elementos químicos a que se propõe avaliar neste trabalho, os mesmos foram divididos em três grupos (SILVA, 2012).

i) Elementos potencialmente tóxicos: são os elementos que não trazem nenhum benefício biológico e ainda podem causar riscos à saúde como intoxicação ou favorecer alguma patologia. São eles: Al, As, Ba, Cd e Pb.

ii) Macroelementos: Elementos que têm uma absorção diária recomendada relativamente grande (a partir de 100 mg/dia). São eles: Ca, K, Mg, Na, P e S.

iii) Microelementos: Elementos que têm uma absorção diária recomendada relativamente pequena, ou até traço (inferior a 100mg/dia). São eles: Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Si, Sn, V e Zn.

Os elementos alumínio, arsênio, boro, bário, cobalto, chumbo e estrôncio apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção tanto na CNE quanto para as amostras de bebidas envelhecidas em diferentes madeiras. Os demais elementos químicos apresentaram valores mensuráveis em pelo menos uma amostra.

4.4.1 Elementos potencialmente tóxicos

4.4.1.1 Cádmio

A presença do cádmio em amostras de bebidas é indesejável, visto que é um dos elementos mais tóxicos, agindo sobre vários sistemas do organismo (COZZOLINO, 2012).

Por se tratar de um elemento tóxico e carcinogênico, mesmo em baixas concentrações, há a necessidade de um rigor maior quanto à sua presença em alimentos e bebidas de forma geral (D'AGOSTINI; DAUDT, 1997).

Nas cachaças envelhecidas foi detectada a presença do metal apenas no primeiro e segundo ciclo para todas as madeiras avaliadas, provavelmente decorrente das cachaças CNE utilizadas. A partir da análise de variância (ANOVA) entre os grupos obteve-se $F_{\text{cal}} = 0,71$ ($F_{\text{crit}} = 2,11$), indicando que não existe diferença significativa ($F_{\text{cal}} < F_{\text{crit}}$) entre os valores para um nível de confiança de 95%. Assim, o processo de envelhecimento da cachaça nos barris não causou uma alteração significativa da concentração de cádmio nas amostras, reflexo de uma baixa interação entre a madeira e o metal.

A concentração encontrada nas bebidas do primeiro e segundo ciclos de uso do barril no envelhecimento, assim como nas CNE desses ciclos variaram considerando: $0,045 \text{ mg L}^{-1}$ (CNE1, referência ciclo 1); $0,050 \text{ mg L}^{-1}$ (umburana, maior variação positiva) e $0,031 \text{ mg L}^{-1}$ (jatobá, maior variação negativa) como observado na **Tabela 9**. Esses valores de concentração extrapolam o limite máximo desse elemento permitido pela ANVISA, que é de ($0,02 \text{ mg L}^{-1}$), porém uma técnica mais sensível seria necessária para corroborar as concentrações detectadas.

A presença desse elemento pode ser proveniente do processo industrial, estocagem ou uso de algum pesticida utilizado na plantação da cana de açúcar (MENA et. al., 1996). Dessuya e colaboradores (2011) encontraram $11,7$ e $8,4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ em amostras de vinho branco e tinto respectivamente, e teores abaixo de $0,05 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para cachaça e cerveja.

Os elementos alumínio, arsênio, bário e chumbo apresentaram concentrações, em todas as amostras analisadas, abaixo do limite de detecção. Entretanto o uso de padrão interno ou de uma técnica mais apropriada, como espectrometria de absorção atômica de forno de grafite, traria limites de detecção mais satisfatórios para a determinação desses elementos nas amostras de cachaça.

Tabela 9 - Concentração de Cd (mg L^{-1}) nas amostras de cachaça envelhecidas em barris de diferentes madeiras para os dois primeiros ciclos de armazenamento. Para os demais ciclos a concentração foi menor que o LOD. N = 3.

Ciclo / mês	Madeira								
	Bálsamo	Carvalho	Jaboti	Peroba	Jatobá	Jequitibá	Itaúba	Timborana	Umburana
CNE1	0,045 ± 0,007	0,045 ± 0,007	0,045 ± 0,007	0,045 ± 0,007	0,045 ± 0,007	0,045 ± 0,007	0,045 ± 0,007	0,045 ± 0,007	0,045 ± 0,007
1.3	0,045 ± 0,001	0,049 ± 0,011	0,046 ± 0,007	0,046 ± 0,007	0,031 ± 0,003	0,039 ± 0,006	0,043 ± 0,013	0,039 ± 0,010	0,050 ± 0,011
1.6	0,039 ± 0,003	0,046 ± 0,006	0,041 ± 0,003	0,044 ± 0,005	0,036 ± 0,002	0,044 ± 0,001	0,043 ± 0,012	0,033 ± 0,003	0,034 ± 0,005
1.9	0,040 ± 0,002	0,037 ± 0,001	0,044 ± 0,010	0,042 ± 0,004	0,042 ± 0,005	0,045 ± 0,001	0,037 ± 0,001	0,033 ± 0,007	0,041 ± 0,007
1.12	0,045 ± 0,004	0,036 ± 0,003	0,040 ± 0,001	0,037 ± 0,008	0,039 ± 0,009	0,037 ± 0,001	0,035 ± 0,001	0,036 ± 0,003	0,046 ± 0,008
CNE2	0,046 ± 0,005	0,046 ± 0,005	0,046 ± 0,005	0,046 ± 0,005	0,046 ± 0,005	0,046 ± 0,005	0,046 ± 0,005	0,046 ± 0,005	0,046 ± 0,005
2.3	0,033 ± 0,001	0,037 ± 0,006	0,043 ± 0,005	0,034 ± 0,004	0,041 ± 0,005	0,047 ± 0,007	0,042 ± 0,007	0,043 ± 0,003	0,036 ± 0,001
2.6	0,043 ± 0,004	0,037 ± 0,006	0,046 ± 0,001	0,043 ± 0,001	0,046 ± 0,009	0,037 ± 0,003	0,049 ± 0,010	0,043 ± 0,001	0,045 ± 0,001
2.12	0,036 ± 0,004	0,036 ± 0,001	0,038 ± 0,001	0,045 ± 0,006	0,042 ± 0,007	0,040 ± 0,007	0,039 ± 0,006	0,037 ± 0,014	0,034 ± 0,002

LOD = 0,001 mg L^{-1}

Fonte: Autor, 2014.

4.4.2 Macroelementos

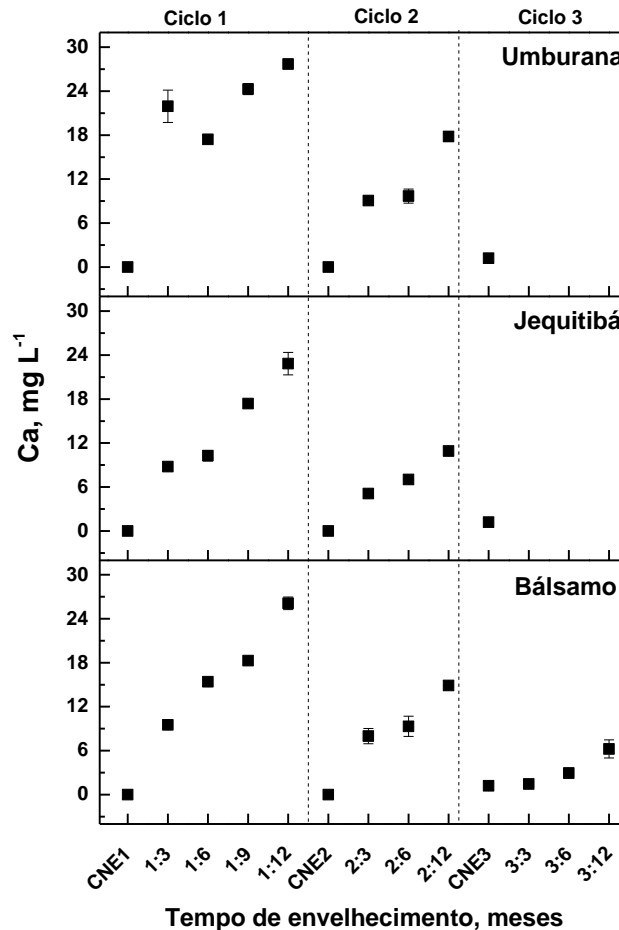
4.4.2.1 Cálcio

O cálcio é um elemento essencial ao organismo, pois é importante nas funções como a formação e manutenção dos ossos (COZZOLINO, 2012). Não se tem discussão na literatura quanto a algum efeito sensorial ou depreciativo desse mineral na bebida. A presença deste mineral nas amostras de cachaças foi abaixo de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ (LOD) para CNE e para maioria das cachaças em processo de envelhecimento, com exceção das cachaças em envelhecimento nos barris de bálsamo, jequitibá e umburana nos três primeiros ciclos. Destacam-se as cachaças em envelhecimento nos barris de jequitibá e umburana, que apresentaram concentração de cálcio crescente nos dois primeiros ciclos de uso, enquanto que para bálsamo este perfil foi observado em relação aos três ciclos iniciais. Os barris de bálsamo e umburana foram os que mais contribuíram para liberar o elemento, **Figura 16**, em torno de 26,1 e 27,7 mg L^{-1} respectivamente.

As maiores concentrações cálcio foram encontradas nas amostras de cachaças com maiores tempos de armazenamento no barril, principalmente para os primeiros ciclos (barril mais novo), sugerindo que os barris (madeiras) foram a fonte deste elemento, possivelmente ocorrendo migração do barril para a bebida alcoólica, conforme apresentado na **Figura 16** (**Tabela 1** do APÊNDICE B).

Trabalhos publicados na literatura indicam grande variação da presença do metal em cachaça, podendo ser encontrado concentrações em até aproximadamente 20 mg L^{-1} (FERNANDES, 2005), e em até $1,54 \text{ mg L}^{-1}$ em amostras de vinho tinto (SUÁREZ-LUQUE et al., 2006).

Figura 16 - Perfil de variação da concentração de Ca (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas em barris de bálsamo, jequitibá e umburana. Valores não indicados implica que os mesmos foram menores que o LOD. Para os demais ciclos e madeiras a concentração foi menor que o LOD. N = 3.



LOD = $0,05 \text{ mg L}^{-1}$

Fonte: Autor, 2014.

4.4.2.2 Potássio

O potássio é um mineral com efeito benéfico e sua ingestão adequada é de $4,7 \text{ g / dia}$ para qualquer pessoa com idade superior a 13 anos de idade (COZZOLINO, 2012).

Todas as amostras de cachaça envelhecidas analisadas apresentaram teores crescentes de potássio para o primeiro e segundo ciclo, independente da madeira que constituía o barril empregado no processo de armazenamento.

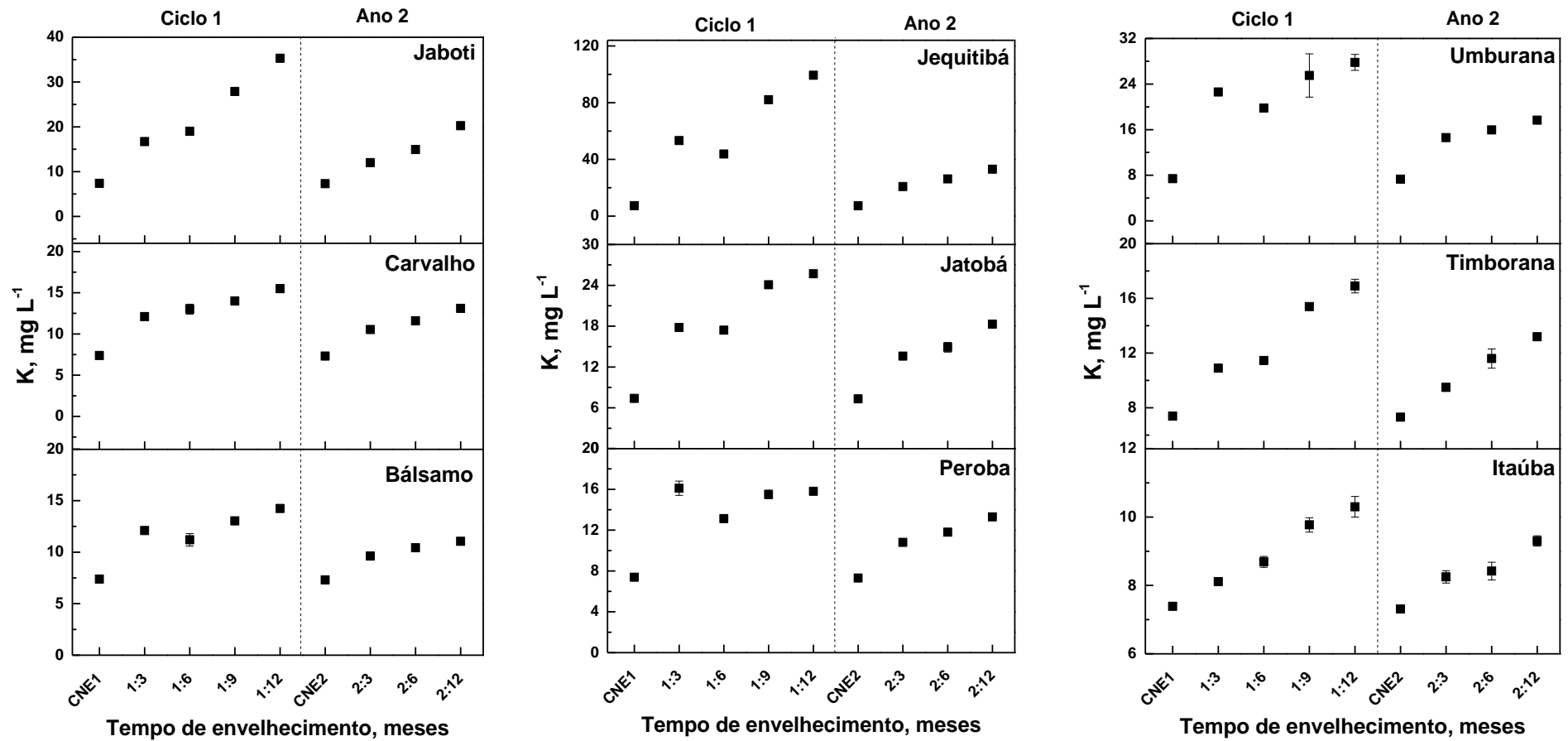
O potássio esteve presente numa concentração média de $7,4 \text{ mg L}^{-1}$ na CNE usada no primeiro e segundo ciclo, antes do processo de envelhecimento. Ainda assim houve a liberação do íon da madeira à bebida em todos os barris, de forma sistêmica. Após o período de 12 meses as bebidas envelhecidas apresentaram uma faixa de concentração de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ (itaúba) a $99,3 \text{ mg L}^{-1}$ (jequitibá) no primeiro ciclo. Para o segundo ciclo, repetiu-se as madeiras com menor e maior liberação de potássio nas amostras de cachaças envelhecidas, sendo de $8,25 \text{ mg L}^{-1}$ (itaúba) a $33,1 \text{ mg L}^{-1}$ (jequitibá). A **Figura 17** (**Tabela 2** do

APÊNDICE B) apresenta o perfil de variação da concentração de K nas amostras de cachaça envelhecidas, para os dois ciclos iniciais de armazenamento. Nos três ciclos subsequentes, a CNE apresentou concentração inferior ao LOD e nenhum dos barris liberou o metal em concentrações mensuráveis para a técnica de quantificação empregada neste trabalho. Esses níveis de potássio quantificados não apresentam risco à saúde do consumidor, assim como não há ligação com a depreciação das qualidades sensoriais.

As fontes de potássio relativo às amostras e madeiras podem estar associadas ao uso de fertilizantes à base de NPK (DEMATTE, 2009), aplicados na lavoura da cana de açúcar e processos de produção da CNE, e em relação as madeiras, o potássio poderia ser oriundo do solo, visto ser importante em diferentes processos biológicos.

Outros trabalhos na literatura mostraram concentrações de potássio em até 10 mg L^{-1} (SOUZA; FERREIRA; PASSONI, 2010) e em até 16 mg L^{-1} em amostra de vinho tinto (SUÁREZ-LUQUE et al, 2006).

Figura 17 - Perfil de variação da concentração de K (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças em processo de envelhecimento para os dois ciclos iniciais. Para os demais ciclos a concentração foi menor que o LOD. N = 3.



LOD = 0,67 mg L^{-1}

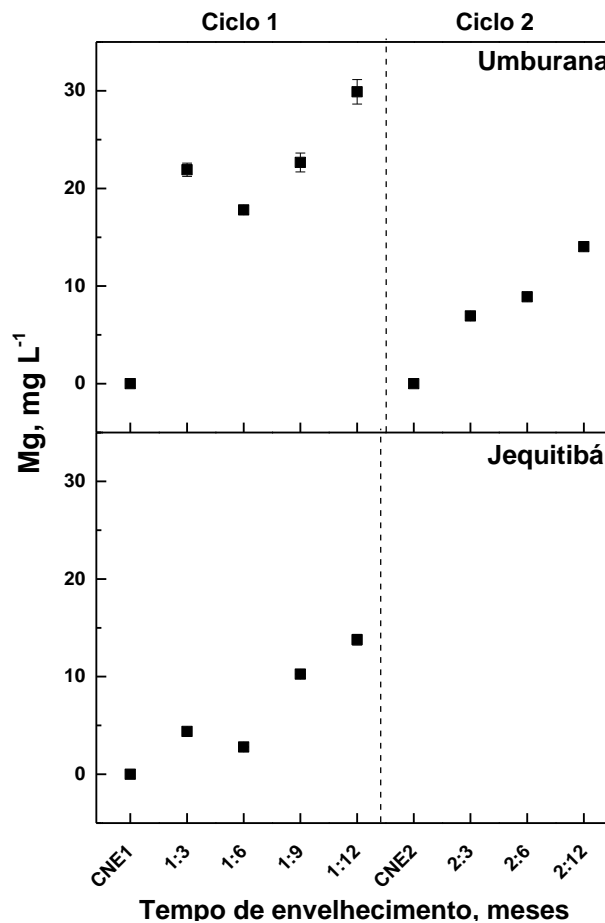
Fonte: Autor, 2014.

4.4.2.3 Magnésio

O magnésio apresentou concentrações abaixo do limite de detecção em todas as CNEs. Para as amostras de cachaça envelhecida, apenas as oriundas dos barris de jequitibá e umburana apresentaram valores de concentração mensuráveis (igual ou acima do LOQ). A cachaça envelhecida no barril de jequitibá, a princípio, apresentou migração do mineral somente no primeiro ciclo de uso do barril, sendo que após 12 meses de armazenamento foi obtida uma concentração final média de $13,8 \text{ mg L}^{-1}$. A cachaça envelhecida no barril de umburana apresentou migração do mineral no primeiro e segundo ciclo de uso do barril, levando a uma concentração final de 29,9 e $14,0 \text{ mg L}^{-1}$ para o mês 12 de uso do barril, respectivamente ao fim de 12 meses. Em ambos os casos foi observada uma tendência de aumento linear da concentração de magnésio em função do tempo de armazenamento, o que em parte, indica que o elemento foi proveniente da madeira que constitui o barril, de acordo com a **Figura 18** (**Tabela 3** do APÊNDICE B). A cachaça envelhecida nos barris de umburana teve uma maior contribuição.

Um trabalho realizado com 152 amostras de cachaça comercial encontrou concentração máxima de $4,5 \text{ mg L}^{-1}$ de magnésio. Embora não haja legislação para níveis desse mineral, as concentrações são inicialmente aceitáveis da perspectiva toxicológica, visto que ele tem efeito benéfico ao organismo e pode ser encontrado em concentrações de 10 a 100 vezes maiores em alimentos comuns ao dia a dia, como o arroz (FERNANDES, 2005), contudo, em relação à qualidade do produto final (cachaça envelhecida) quanto às propriedades organolépticas, ainda não foram encontradas informações.

Figura 18 - Perfil de variação da concentração de Mg (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas em barris de umburana e jequitibá. Para os demais ciclos e madeiras a concentração foi menor que o LOD. $N = 3$.



LOD = $0,45 \text{ mg L}^{-1}$

Fonte: Autor, 2014.

4.4.2.4 Sódio

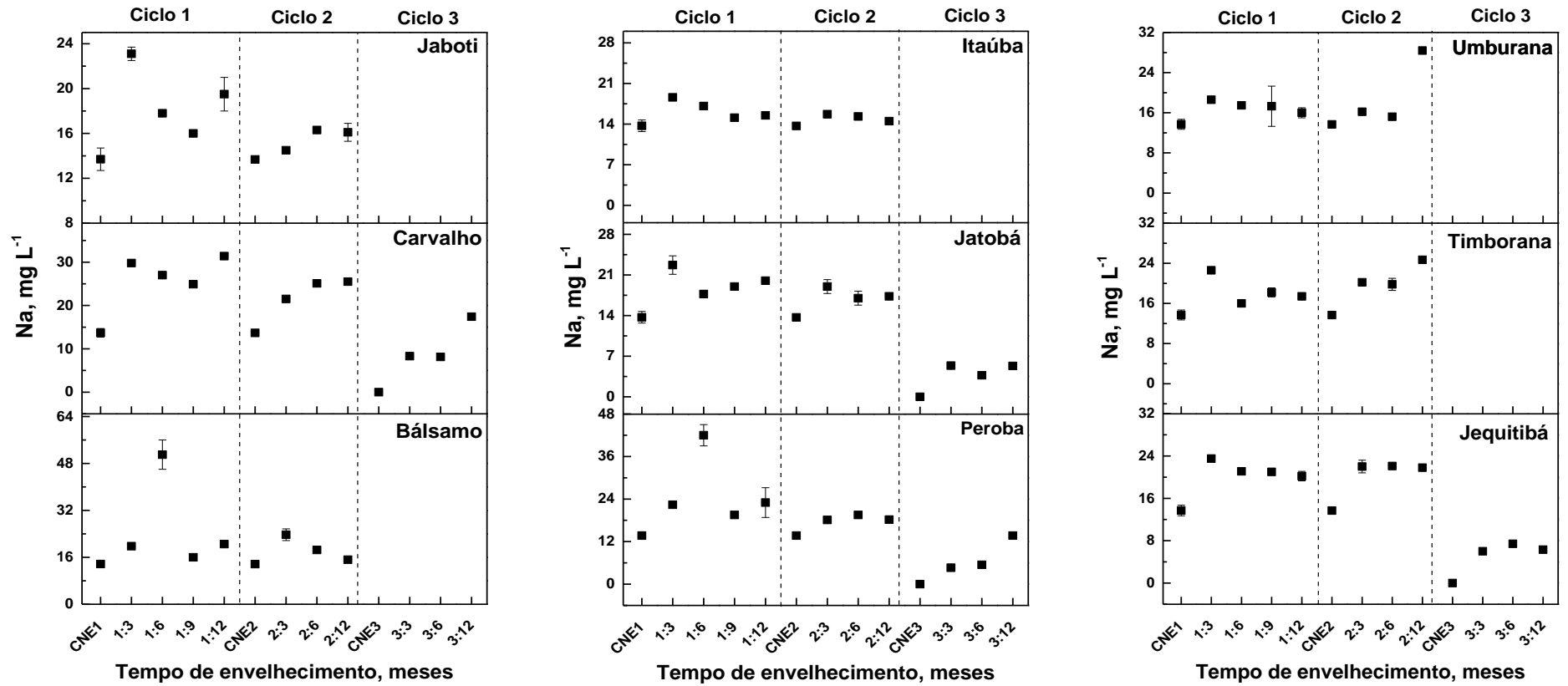
A concentração de sódio determinada na CNE foi de $13,7 \text{ mg L}^{-1}$ para o primeiro ciclo de armazenamento das cachaças. Após 12 meses de envelhecimento da bebida houve uma tendência geral de liberação do mineral dos barris e consequente adição às bebidas, implicando em aumento da concentração de sódio nas amostras avaliadas, independente da madeira utilizada na confecção do barril (**Figura 19, Tabela 4** do APÊNICE B).

A concentração de sódio determinada na CNE foi de $13,7 \text{ mg L}^{-1}$ para o segundo ciclo. De modo similar, o perfil de concentração das amostras de cachaça para o segundo ciclo de uso do barril manteve a mesma tendência de liberação do elemento, quando comparado ao primeiro ciclo. Contudo, a maior parte das bebidas envelhecidas apresentou concentração de sódio inferior à do ciclo anterior, com exceção das cachaças envelhecidas em jequitibá, timborana e umburana.

No terceiro ciclo de uso do barril, a concentração de sódio da CNE usada como referência foi inferior ao LOD. Observou-se liberação do mineral apenas nas bebidas envelhecidas nos barris de carvalho, peroba, jatobá e jequitibá. A partir do quarto ciclo de uso do barril, as bebidas, em seu processo de envelhecimento, assim como as CNE empregadas, não apresentaram valores de concentração do metal superior ao LOD.

Trabalhos publicados na literatura indicam grande variação da presença de sódio em amostras de cachaça, podendo ser encontradas concentrações muito baixas (menos que $0,5 \text{ mg L}^{-1}$) a aproximadamente $55,5 \text{ mg L}^{-1}$ (FERNANDES, 2005, SOUZA, 2010). O sódio é um dos minerais mais importantes e comuns para o consumo humano, sendo sua ingestão diária recomendada de $1,5 \text{ g / dia}$ (COZZOLINO, 2012). Portanto, tais concentrações mencionadas não apresentam significativos valores nutricionais, tampouco efeitos tóxicos, porém altas dosagens de sódio na bebida podem causar efeitos sensoriais e desqualificar a cachaça envelhecida, como produto.

Figura 19 - Perfil de variação da concentração de Na (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas. Valores não indicados em um determinado ciclo implicam que a concentração foi menor que o LOD. N = 3.



LOD = 0,61 mg L^{-1}

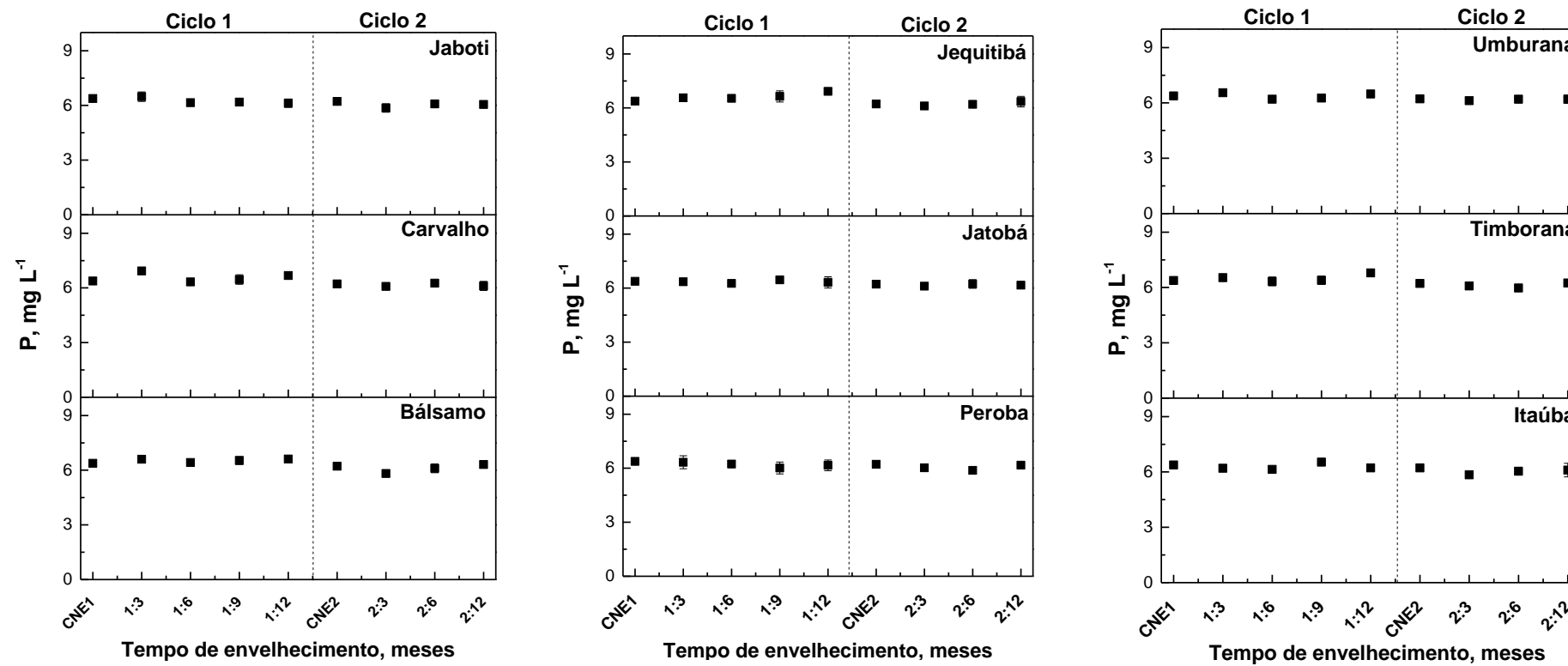
Fonte: Autor, 2014.

4.4.2.5 Fósforo

A presença do fósforo nas amostras de cachaça foi constatada apenas no primeiro e segundo ciclo (CNE e envelhecidas) de (re)utilização dos barris. Nos demais ciclos, foi menor que o limite de detecção instrumental.

Nos dois ciclos iniciais (1 e 2) as concentrações médias de fósforo nas amostras de CNE usadas como referência foram iguais a 6,38 e 6,22 mg L⁻¹, respectivamente. A concentração desse elemento não variou de forma acentuada nas bebidas em envelhecimento, observando-se um aumento máximo de 8,45 e 2,09% em relação a concentração da CNE para o primeiro e segundo ciclo, respectivamente. Isso indica uma baixa interação das espécies químicas que apresentam o fósforo (orgânicas ou inorgânicas) na bebida com o barril. De forma análoga, pode-se considerar que os possíveis compostos de fósforo (orgânicos e inorgânicos) contidos na madeira (barril) não migraram para a cachaça. Os resultados para este estudo são apresentados na **Figura 20 (Tabela 5 do APÊNDICE B)**.

Figura 20 - Perfil de variação da concentração de P (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas. Valores não indicados em um determinado ciclo implicam que a concentração foi menor que o LOD. $N = 3$.



LOD = $0,72 \text{ mg L}^{-1}$

Fonte: Autor, 2014.

O fósforo (na forma de sais inorgânicos) pode ser adicionado ao mosto, pois favorece a ação das leveduras e aumenta o rendimento alcoólico da fermentação durante o processo de produção da cachaça (VENTURINI FILHO; NOGUEIRA, 2013), e sua concentração no produto final não tem valores legislados ou de referência.

A quantidade em massa do fósforo no organismo humano é em média de 1% (m/m) em adultos e seu limite diário tolerável é de 4 g / dia (COZZOLINO, 2012). Portanto é improvável que a presença desse elemento na cachaça possa causar efeitos indesejáveis, visto que Savica e colaboradores (2009) reportam concentrações de fosfato em vinho tinto em até 300 mg L⁻¹, bebidas tipo cola com 171 mg L⁻¹ e água mineral em até 10 mg L⁻¹. De forma similar, Yao e colaboradores (1994) determinaram fósforo (como fosfato) em amostras de vinho empregando um detector enzimático (amperométrico), onde os valores de fosfato variaram de 251 a 855 mg L⁻¹, indicando que a concentração deste elemento pode ser muito variável em bebidas.

4.4.2.6 Enxofre

O enxofre é um elemento que está associado à baixa qualidade sensorial da cachaça, principalmente na forma de dimetilsulfeto. A aceitação da cachaça é inversamente proporcional à concentração de enxofre na bebida (TOLEDO; FARIA, 2004). Os compostos orgânicos de enxofre e os sulfetos são os maiores responsáveis pela depleção da qualidade da sensorial da cachaça (ISIQUE; CARDELLO; FARIA, 2001). De acordo com a técnica analítica empregada (ICP OES) para determinação dos diferentes analitos, na forma como as amostras de cachaças foram preparadas, não seria possível discriminar (*especificar*) o enxofre (orgânico ou inorgânico), tendo-se apenas uma informação global quanto à concentração total deste elemento. Contudo, pelos níveis de concentração encontrados, sugere que a maior parte deste enxofre esteja na forma inorgânica (principalmente como sulfato), pois as propriedades organolépticas, principalmente o aroma da cachaça, a princípio, não apresentaram indícios de contaminação com compostos sulfurados. Por fim, quando a cachaça é produzida em alambique de cobre, ocorre uma diminuição considerável dos níveis de enxofre orgânico em função da formação de compostos de baixa solubilidade ou de reações de oxidação catalisada pelo cobre, levando a geração de compostos inodoros ou de elevado grau de oxidação, não interferindo nas propriedades da cachaça (NASCIMENTO, 1998).

O perfil de variação do enxofre nas amostras de cachaça em envelhecimento variou em função da madeira que constitui o barril. No primeiro ciclo de uso dos barris, a CNE1 utilizada apresentou concentração média de 4,12 mg L⁻¹ em enxofre total. Após o período de

12 meses de envelhecimento (ciclo 1), as bebidas nos barris de bálsamo, peroba, jatobá, jequitibá e timborana apresentaram um aumento da concentração do elemento de 9,25 a 13,2 mg L⁻¹. Para as cachaças que foram envelhecidas em carvalho, jaboti, itaúba e umburana apresentaram uma redução da concentração do elemento até uma concentração inferior ao limite de detecção instrumental. Estes resultados podem ser observados na **Figura 21 (Tabela 6 do APÊNDICE B)**.

No ciclo seguinte (ciclo 2) a CNE2 apresentou concentração média de 8,07 mg L⁻¹ em enxofre total, e as amostras de cachaças apresentaram perfil similar ao ciclo anterior, à exceção da bebida envelhecida em umburana, que passou a liberar o enxofre e teve sua concentração aumentada para 9,09 mg L⁻¹ para o mês 12 deste ciclo.

No terceiro ciclo de envelhecimento pode-se considerar que para as amostras de cachaça envelhecidas em peroba, jequitibá, timbuara e umburana ocorreu aumento na concentração total de enxofre (sendo CNE3 = 11,06 mg L⁻¹) para concentrações de 11,8 a 37,8 mg L⁻¹, sendo um indicativo que a madeira liberou compostos (orgânicos ou inorgânicos) contendo este elemento. Para as amostras de cachaças envelhecidas em bálsamo, jaboti, jatobá e itaúba, foi observada retenção de enxofre em virtude da redução da concentração média tomando como referência a CNE3, sendo que para jaboti a concentração final (após 12 meses de envelhecimento) foi menor que o limite de detecção instrumental.

Cardello e colaboradores (2000) mostraram que a cachaça envelhecida em barril de carvalho, após um período de 260 dias, tende a reduzir a concentração de enxofre na bebida. Porém, de acordo com os resultados obtidos neste trabalho, esta tendência depende de fatores como concentração inicial do elemento, tipo de madeira e o tempo de envelhecimento no barril. Desta forma, vale salientar que no terceiro ciclo a cachaça envelhecida em carvalho apresentou concentração de enxofre total igual a 11,6 mg L⁻¹ (sendo CNE3 = 11,1 mg L⁻¹), contrariando a tendência de redução de enxofre em barril de carvalho, encontrado na literatura, diferente dos ciclos iniciais (ciclos 1 e 2).

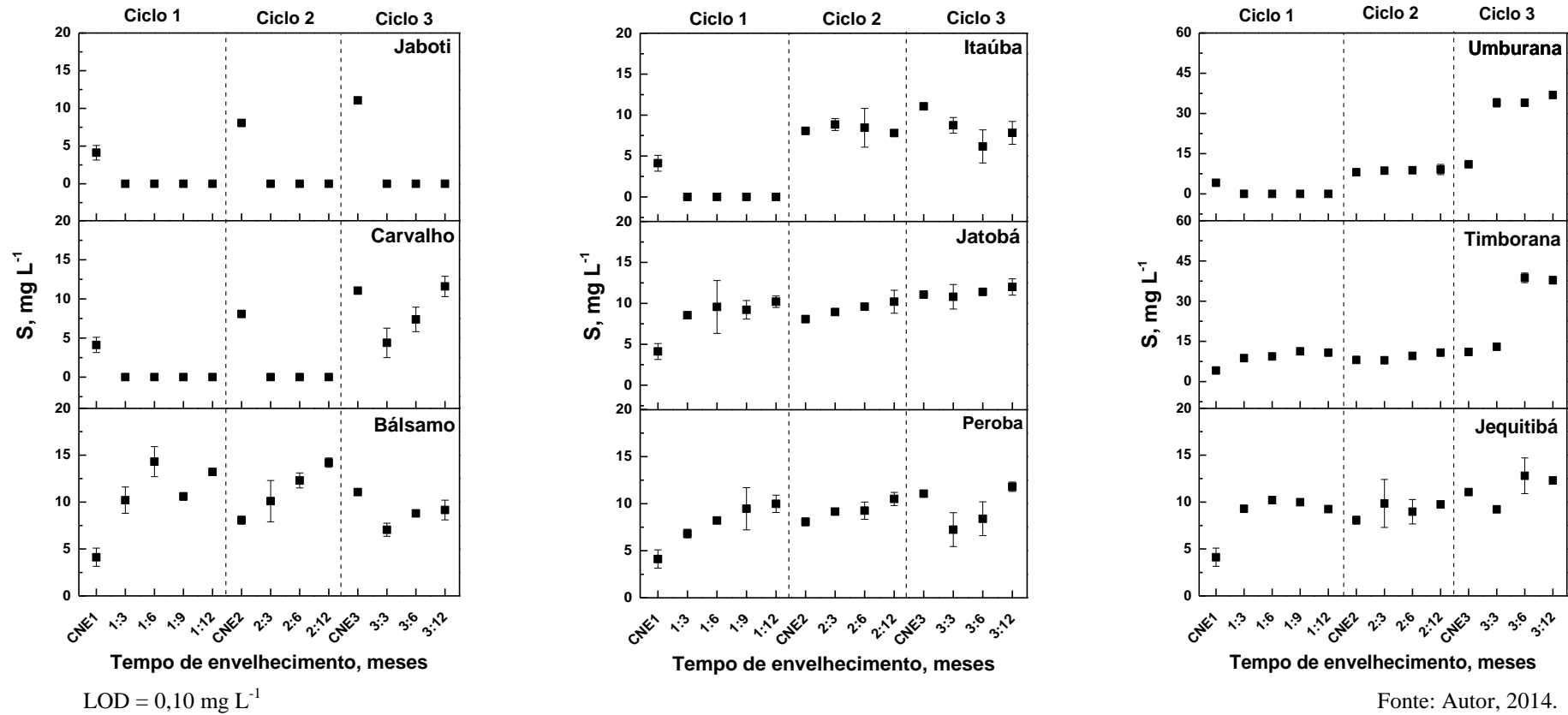
Nos dois últimos ciclos de uso do barril (ciclos 4 e 5) ocorreu alguma possível contaminação em virtude do aumento considerável na concentração de enxofre total nas bebidas, de modo que para as CNE4 e CNE5 obteve-se concentrações de 36,4 e 41,4 mg L⁻¹, respectivamente, sendo pouco invariável para os meses subsequentes de envelhecimento. Desta forma, a partir da análise de variância (ANOVA) entre os grupos para os ciclos 4 e 5, obteve-se $F_{cal} = 0,92$ ($F_{crit} = 2,09$), indicando que não existe diferença significativa ($F_{cal} < F_{crit}$) entre os valores para um nível de confiança de 95%. Assim, o processo de envelhecimento da

cachaça nos barris não causou variação na concentração de enxofre total nas amostras dos ciclos 4 e 5.

Ressalta-se que as principais fontes de enxofre que justificariam a presença deste elemento nas amostras de cachaças poderiam estar relacionadas com: *i*) uso de fertilizante em função do emprego de sulfato de potássio (fonte de K no fertilizante NPK) no cultivo de cana de açúcar; *ii*) uso de praguicida (similar ao endossulfan¹ que contém sulfato orgânico) e *iii*) adição de sulfato de amônio durante o processo de produção da cachaça (no mosto), sem o devido controle quanto ao produto final.

¹ A ANVISA determinou o ano limite para o uso do endossulfan como 2013, sendo que a partir deste ano não poderia ser mais empregado. ANVISA. Memória de reunião da reavaliação toxicológica do Endossulfan. 14 de julho de 2010. <
<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/7ba12c80474583c08ed1de3fbc4c6735/Mem%C3%B3ria.pdf?MOD=AJPERES>> acesso em 29 de setembro de 2014.

Figura 21 - Perfil de variação da concentração de S (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas para os três ciclos iniciais. Valores não indicados em um determinado ciclo implica que a concentração foi menor que o LOD. N = 3.



4.4.3 Microelementos

4.4.3.1 Cromo

O cromo é um mineral-traço que apresenta nove estados de oxidação, sendo os mais comuns o Cr(III) e o Cr(VI). O cromo trivalente apresenta efeitos benéficos a saúde, sendo essencial para o metabolismo de açúcares e gorduras (COZZOLINO, 2012). No entanto seu excesso pode causar efeitos indesejáveis como reações alérgicas na pele e câncer (MIRETZKYA; CIRELLI, 2010). Já o cromo hexavalente atua como oxidante e apresenta efeitos deletérios ao organismo humano, sendo carcinogênico. Desta forma, o controle da concentração deste elemento em bebidas seria importante, porém a legislação não expressa limites de referência (MANDIWANA; PANICHEV; PANICHEVA, 2011).

A PORTARIA Nº 518/GM do Ministério da Saúde (25 de março de 2004)² referente ao controle e vigilância da água para consumo humano define um valor máximo de Cr total em água potável de 0,05 mg L⁻¹. A aliança de pesquisa em saúde pública do álcool da Europa AMPHORA indica a concentração máxima do metal em bebidas alcoólicas como 10 vezes o limite máximo em água (AMPHORA, 2011). Neste caso, no Brasil, seria igual a 0,5 mg L⁻¹. Vale citar que Garcia e colaboradores (1999) reportam concentrações de no máximo 0,09 mg L⁻¹ para Cr total em bebidas alcoólicas fermentadas como vinho tinto e cerveja. Contudo, ainda não existe legislação que contemple a questão da especiação deste elemento, principalmente nas formas de Cr(III) e Cr(VI), sendo o valor indicado em relação à concentração total de cromo.

O cromo total esteve presente em uma concentração média de 0,31 e 0,24 mg L⁻¹ para CNE1 e CNE2, respectivamente. De modo geral não houve variação da concentração total de cromo nas amostras de cachaça após 12 meses de envelhecimento, quando compara-se com o valor de concentração das CNE. Contudo, a amostra jaboti (ciclo 1) foi a única que mostrou redução da concentração deste elemento, mas este perfil não se repetiu para o segundo ciclo de armazenamento. Estes resultados são apresentados na **Figura 22 (Tabela 7 do APÊNDICE B)**.

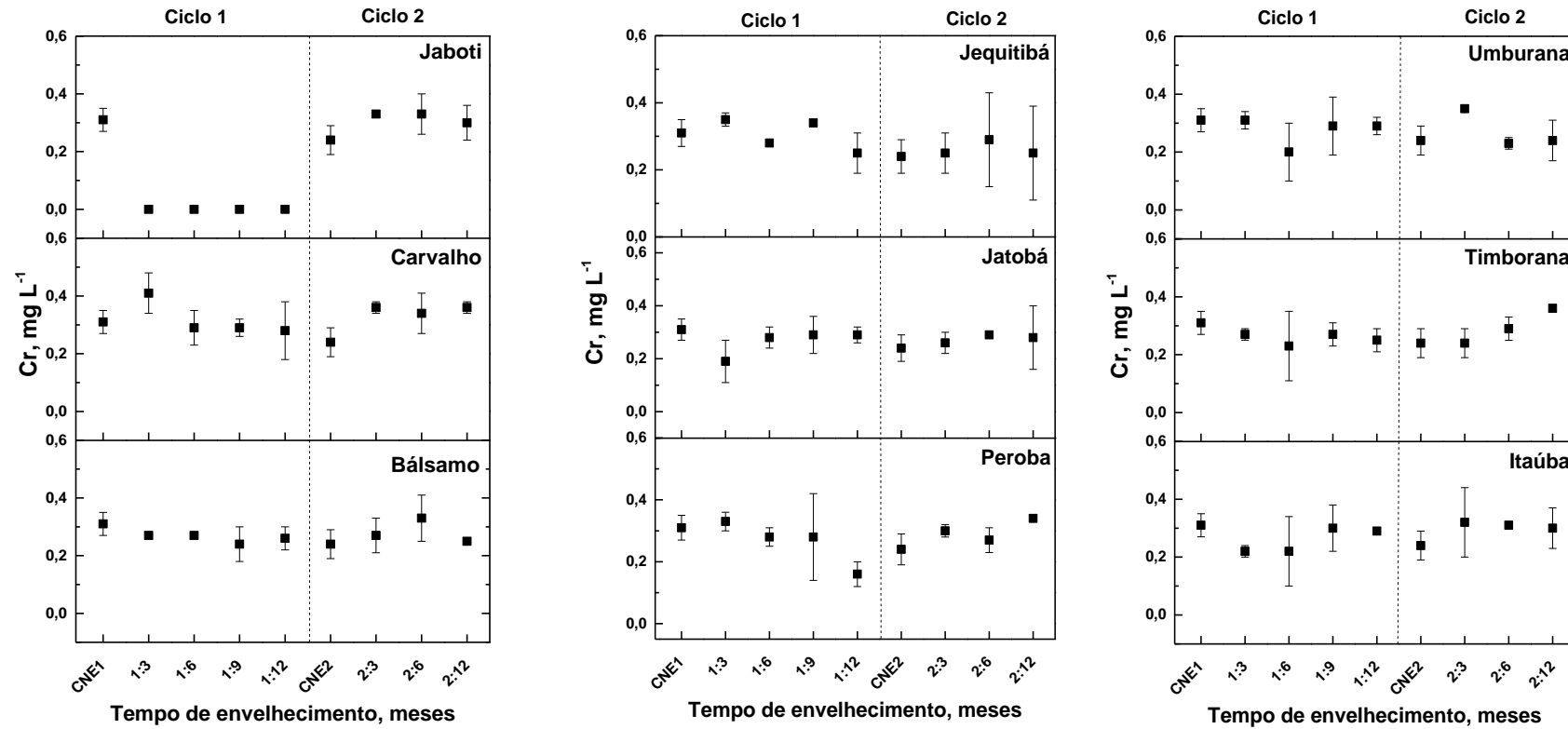
A presença de cromo nas amostras de CNE pode estar associada a possível contaminação durante o processo de produção da cachaça ou proveniente do solo em relação a um determinado lote de cana de açúcar, visto que as madeiras dos barris não contribuíram para o aumento da concentração deste elemento em função do tempo de armazenamento.

²PORTARIA Nº 518/GM do Ministério da Saúde de 25 de março de 2004.
Disponível em: <http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm>, acesso em 04 abril 2014.

Além disto, somente as amostras do primeiro e segundo ciclo apresentaram valores de cromo mensuráveis, enquanto que para os ciclos subsequentes (ciclos 3, 4 e 5) a concentração foi menor que o LOD. Além disto, as madeiras não apresentam tendência a reter este elemento (com exceção do jaboti), visto que se considerarmos um meio redutor (rico em compostos fenólicos, por exemplo) pode-se ter um excesso de Cr(III), mas caso isto não aconteça e com a exposição ao oxigênio atmosférico com o tempo os níveis de Cr(VI) devem ter aumentado.

A fim de uma comparação estatística entre os resultados empregou-se ANOVA para o conjunto completo de dados quanto aos dois ciclos iniciais, tendo-se $F_{\text{cal}} = 3,63$ e $F_{\text{crit}} = 2,09$ (95% de confiança) indicando que existe diferença significativa ($F_{\text{cal}} > F_{\text{crit}}$) entre os grupos (barris de diferentes madeiras). Porém quando se excluiu os resultados referentes ao jaboti, obteve-se: $F_{\text{cal}} = 1,33$ e $F_{\text{crit}} = 2,85$ (95% de confiança) indicando que não existe diferença significativa ($F_{\text{cal}} < F_{\text{crit}}$) entre os grupos, nesta nova avaliação. Assim, ficou evidente uma possível contaminação de cromo nas amostras de CNE (ciclos 1 e 2) e que o jaboti apresentou uma tendência a reter este metal, pelo menos quando o barril tem pouco tempo de uso.

Figura 22 - Perfil de variação da concentração de Cr (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas para os dois ciclos iniciais. Para os demais ciclos a concentração foi menor que o LOD. N = 3.



LOD = 0,05 mg L^{-1}

Fonte: Autor, 2014.

4.4.3.2 Cobre

As concentrações de cobre na CNE utilizadas no primeiro e segundo ciclo foram de 5,18 e 4,11 mg L⁻¹, respectivamente. Já as amostras de CNE utilizadas do terceiro ao quinto ciclo apresentaram concentrações de cobre de 0,60; 0,05 e 0,16 mg L⁻¹, respectivamente. Essa diferença nos dois ciclos iniciais em relação aos três últimos se deve à forma de produção de cachaça, tendo um maior critério de higiene (limpeza) do alambique, aliado à adoção de uma coluna de troca iônica para retenção desse elemento pelo produtor da cachaça.

No processo de envelhecimento das bebidas houve uma redução considerável do teor de cobre para a maioria das cachaças dos barris, possivelmente causada pela formação de complexo entre os íons cobre da bebida e os sítios orgânicos da madeira, num processo de troca iônica. Segundo Adam e colaboradores (2002), fenômeno similar aconteceu com uísques após o envelhecimento em barris de carvalho. As **Figuras 23 e 24 (Tabela 8 do APÊNDICE B)** apresentam o perfil de cobre para os dois ciclos iniciais e os últimos três ciclos de envelhecimento.

Nas bebidas em processo de envelhecimento a redução da concentração de cobre ocorreu de forma mais intensa nos três primeiros meses. Os barris de bálsamo e umburana se destacaram na remoção do metal, chegando a um índice de eliminação do elemento de em torno de 94 e 99%, respectivamente. A **Figura 25** apresenta os perfis de remoção de cobre para todas as madeiras. No período de 12 meses do primeiro ciclo de uso dos barris as cachaças envelhecidas em carvalho, peroba, jatobá e jequitibá também mantiveram um índice de eliminação do elemento acima de 70%. Por outro lado as envelhecidas em jaboti, itaúba e timborana apresentaram menor grau de retenção do cátion em aproximadamente 46, 32 e 28%, respectivamente.

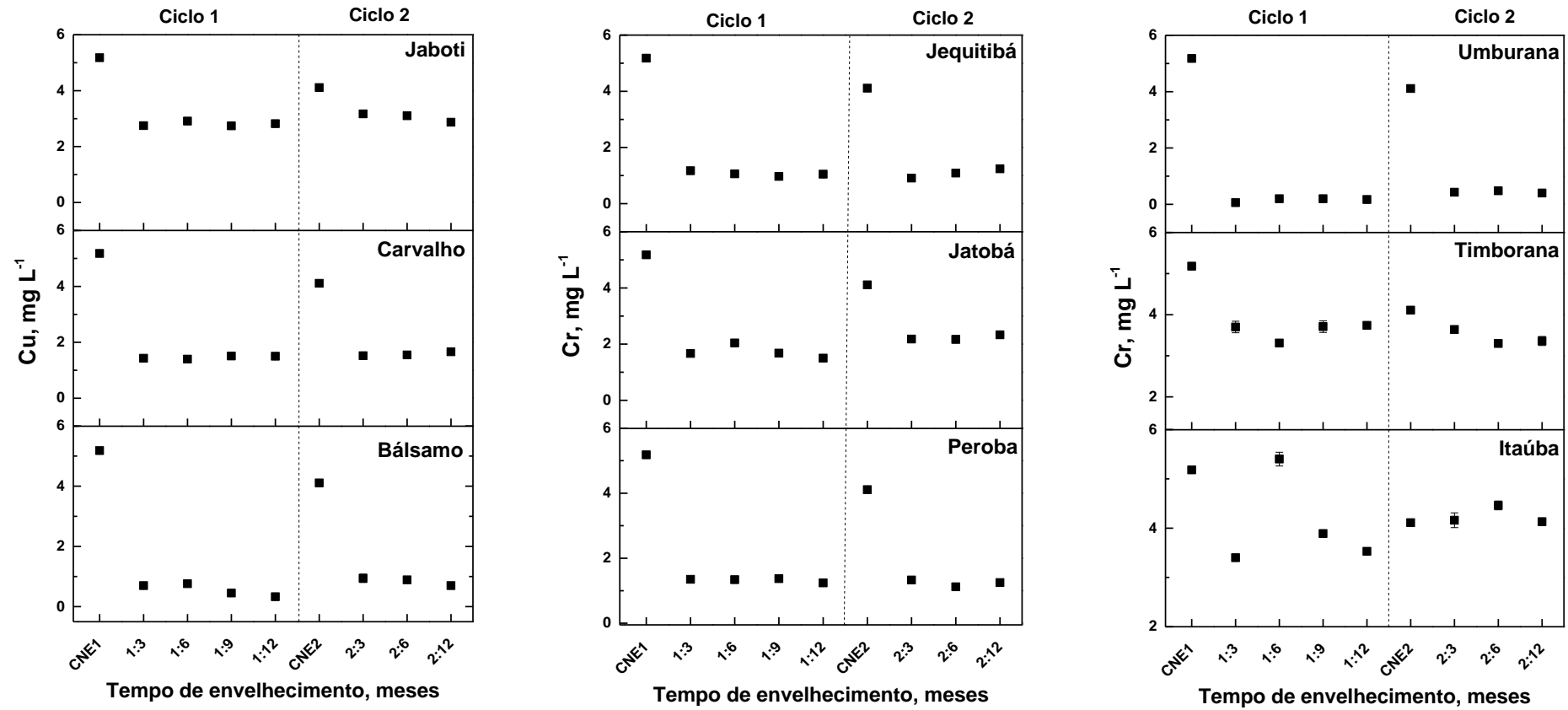
Já no segundo ciclo de utilização dos barris, a taxa de remoção do metal na bebida envelhecida sofreu uma redução de 6 a 28%, com exceção do barril de itaúba que no primeiro ciclo já possuía uma baixa taxa de remoção e no segundo ciclo sequer alterou a concentração de cobre na bebida. Como os barris já tiveram boa retenção para o Cu no primeiro ciclo, provavelmente houve uma ocupação dos sítios orgânicos que interagem com o metal, causando uma saturação do barril para o uso no ciclo subsequente.

Uma vez que a partir do terceiro ciclo a concentração do cobre na CNE utilizada para o envelhecimento foi baixa, o efeito de migração dos metais da bebida para a madeira não pôde ser visto mais tão claramente até um possível ponto de saturação. No quarto ciclo de utilização dos barris que recebeu a cachaça com a presença de apenas 0,05 mg L⁻¹, todos passaram a liberar o cobre retido na madeira, levando a um aumento de cobre de 95 a 278%

nas bebidas envelhecidas. Esses eventos evidenciam presença de equilíbrio de migração do metal ($\text{Cu}_{(\text{bebida})} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{madeira})}$) e um caso de deslocamento de equilíbrio a depender da concentração de cobre na cachaça utilizada para o envelhecimento. No quinto ciclo as bebidas em processo de envelhecimento não variaram suas concentrações, comparadas à CNE, que apresentou concentração em torno de $0,16 \text{ mg L}^{-1}$, exceto as bebidas envelhecidas em timborana e umburana, que ao fim de 12 meses de maturação apresentaram concentrações inferiores ao LOD.

No trabalho desenvolvido por Fernandes (2005) foram determinadas concentrações do metal em cachaça no estado de São Paulo sob cultivo orgânico, convencional e produção industrial e artesanal em 152 amostras e foram encontradas concentrações de $<\text{LOD}$ a $23,7 \text{ mg L}^{-1}$ de cobre, sendo a grande maioria com concentração abaixo de 5 mg L^{-1} . Raposo Jr e colaboradores (2012) analisaram 22 bebidas alcoólicas destiladas, sendo 7 amostras de cachaça, 2 tequilas, 2 gins, 1 grappa, 2 runs, 4 conhaques, 2 vodcas e 2 uísques e encontrou uma faixa de $1,9$ a $3,7 \text{ mg L}^{-1}$ em seis das sete amostras de cachaça e todas as demais bebidas com teor de Cu inferior a 1 mg L^{-1} .

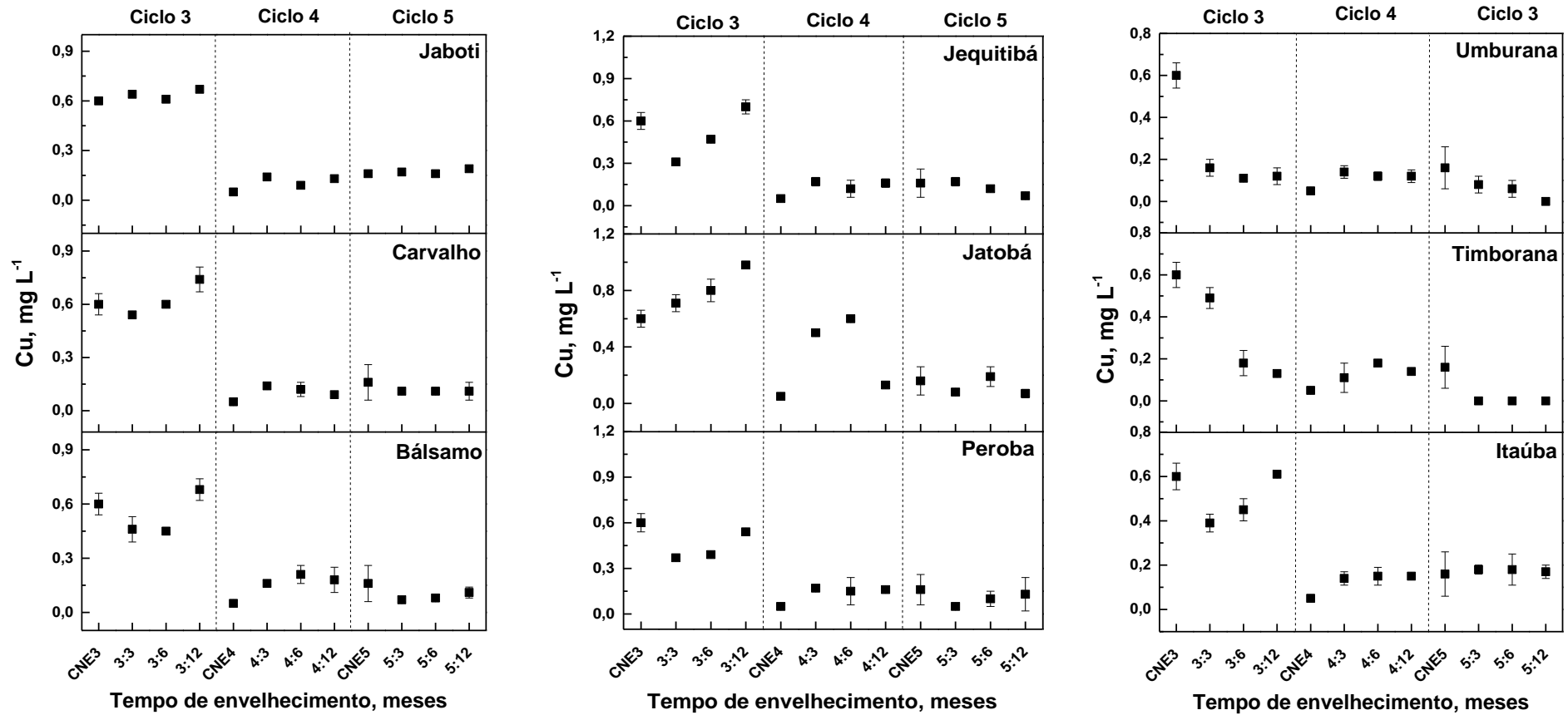
Figura 23 - Perfil de variação da concentração de Cu (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas para os dois ciclos iniciais. N = 3.



LOD = 0,01 mg L^{-1}

Fonte: Autor, 2014.

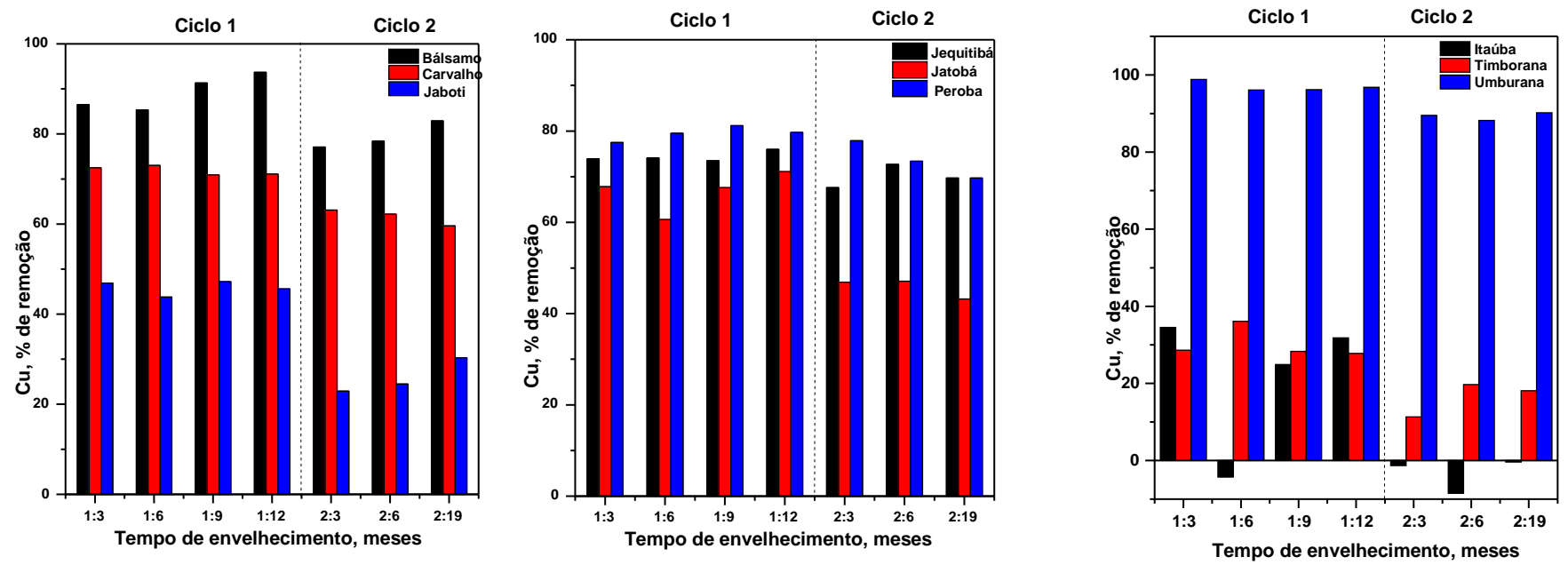
Figura 24 - Perfil de variação da concentração de Cu (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas para os três últimos ciclos. N = 3.



LOD = $0,01 \text{ mg L}^{-1}$

Fonte: Autor, 2014.

Figura 25 - Perfil da redução percentual de Cu nas amostras de cachaças envelhecidas para os dois ciclos iniciais.



Fonte: Autor, 2014.

4.2.4.3 Ferro

A concentração de ferro total nas amostras de CNE apresentaram valores abaixo do limite de detecção do método, com exceção da cachaça empregada no terceiro ciclo, indicando uma concentração da ordem de $0,53 \text{ mg L}^{-1}$.

A variabilidade quanto à concentração de ferro total nas amostras de cachaças armazenadas apresentou dois perfis distintos, a depender da natureza da madeira do barril. Para os barris de bálsamo, carvalho, jaboti, peroba e jequitibá, não foram observados nenhuma interação aparente do metal com os barris (**Tabela 10**). Aplicando ANOVA ($F_{\text{cal}} = 2,53 < F_{\text{crítico}} = 3,05$) não foi observada diferença significativa para este conjunto de resultados a um nível de 95% de confiança. Desta forma, reforça a hipótese que não houve migração do elemento da madeira para a bebida, assim como, não teve retenção do ferro da cachaça para a madeira.

Por outro lado, a cachaça armazenada em barril de jatobá apresentou liberação de ferro com o tempo (**Tabela 10**). Após o primeiro ciclo de uso do barril a bebida, que possuía concentração de ferro abaixo do limite de detecção, passou a ter uma concentração de $3,22 \text{ mg L}^{-1}$. Para os ciclos seguintes, continuou ocorrendo liberação aparente do ferro da madeira para cachaça em função do tempo de armazenamento. Contudo, a partir do mês 12 do quarto ciclo de reutilização do barril e para o quinto ciclo, não foi mais quantificado ferro nas amostras de cachaça de jatobá. Mas vale destacar que a concentração de ferro oriunda do barril foi reduzindo com o tempo de utilização do barril. Desta forma, o processo de migração pode estar associado a dois fatores: **i**) redução do teor de ferro contido na madeira do barril, ou **ii**) diminuição da liberação de compostos orgânicos pela madeira, os quais, atuavam como complexantes deste metal, levando à transferência do elemento da madeira para cachaça.

Na cachaça em processo de envelhecimento no barril de itaúba foi observada liberação do metal, porém de $0,29 \text{ mg L}^{-1}$ relativo ao primeiro ciclo de uso do barril, enquanto que no ciclo subsequente, foi verificada uma concentração máxima de $0,62 \text{ mg L}^{-1}$. Contudo, para os demais ciclos a concentração deste elemento foi abaixo do limite de detecção (**Tabela 10**). Por fim, aparentemente os barris de timborana e umburana retiveram o ferro presente nas amostras de cachaças envelhecidas quanto ao terceiro ciclo de uso do barril, quando a CNE apresentou concentração quantificável de ferro.

Em um trabalho sistemático, Fernandes (2005) determinou a concentração de ferro em 152 amostras de cachaças comercializadas no estado de São Paulo, as quais tiveram valor máximo $4,53 \text{ mg L}^{-1}$ em ferro total, mas em sua grande maioria a concentrações foi abaixo de 1 mg L^{-1} . O ferro é um mineral com ingestão diária recomendada para um adulto de 8 mg/dia

para o sexo masculino e 18 mg/dia para o sexo feminino, sendo o limite superior tolerável de 45 mg/dia para ambos os sexos (COZZOLINO, 2012). Atualmente, não há legislação para a quantidade permitida de ferro em bebidas alcoólicas no país. A Portaria N° 518/GM de 2004 define uma concentração máxima de 0,3 mg L⁻¹ de ferro em água para consumo humano, a qual seria o único parâmetro, e sendo este praticamente quase todas as amostras onde se quantificou ferro estariam fora do valor permitido.

Tabela 10 - Concentração de Fe (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas em diferentes madeiras. As amostras relativas ao quinto ciclo apresentaram valor menor que o LOD. N = 3.

Ciclo/Mês	Madeira								
	Bálsamo	Carvalho	Jaboti	Peroba	Jatobá	Jequitibá	Itaúba	Timborana	Umburana
CNE	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
1.3	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$1,62 \pm 0,11$	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
1.6	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$1,02 \pm 0,09$	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
1.9	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$2,71 \pm 0,02$	< LOD	$0,19 \pm 0,01$	< LOD	< LOD
1.12	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$3,22 \pm 0,09$	< LOD	$0,29 \pm 0,01$	< LOD	< LOD
CNE	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
2.3	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$0,29 \pm 0,01$	< LOD	$0,53 \pm 0,01$	< LOD	< LOD
2.6	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$0,44 \pm 0,01$	< LOD	$0,59 \pm 0,01$	< LOD	< LOD
2.12	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$0,82 \pm 0,09$	< LOD	$0,62 \pm 0,01$	< LOD	< LOD
CNE	$0,53 \pm 0,02$	$0,53 \pm 0,02$	$0,53 \pm 0,02$	$0,53 \pm 0,02$	$0,53 \pm 0,02$	$0,53 \pm 0,02$	$0,53 \pm 0,02$	$0,53 \pm 0,02$	$0,53 \pm 0,02$
3.3	$0,56 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,03$	$0,53 \pm 0,02$	$0,69 \pm 0,01$	$0,54 \pm 0,01$	< LOD	$0,56 \pm 0,03$	< LOD
3.6	$0,52 \pm 0,02$	$0,54 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,06$	$0,50 \pm 0,01$	$0,79 \pm 0,02$	$0,53 \pm 0,01$	< LOD	< LOD	< LOD
3.12	$0,53 \pm 0,01$	$0,57 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,01$	$0,54 \pm 0,01$	$0,98 \pm 0,03$	$0,54 \pm 0,01$	< LOD	< LOD	< LOD
CNE	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
4.3	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$0,59 \pm 0,01$	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
4.6	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$0,67 \pm 0,01$	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
4.12	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

LOD = $0,01 \text{ mg L}^{-1}$

Fonte: Autor, 2014.

4.2.4.4 Manganês

O manganês apresentou concentração abaixo do LOD do método para a CNE nos dois primeiros ciclos de uso dos barris e apenas a bebida envelhecida em jatobá apresentou uma liberação do metal para cachaça. Ao fim de 12 de meses de maturação, a cachaça envelhecida em jatobá apresentou uma concentração de $0,49 \text{ mg L}^{-1}$ de manganês para o primeiro ciclo de uso do barril e $0,51 \text{ mg L}^{-1}$ para o segundo ciclo de uso do barril, considerando que em ambos os casos a CNE apresentou concentração abaixo do LOD (**Tabela 11**). Estes valores, considerando o intervalo do 3 ao 12 mês de envelhecimento, para o primeiro e segundo ciclo conduziu a um aumento da concentração de Mn de 113 e 104%, respectivamente.

A CNE utilizada nas bebidas do terceiro ciclo de uso dos barris apresentou uma concentração de $0,14 \text{ mg L}^{-1}$ em manganês. Entretanto passados 12 meses de envelhecimento das bebidas, sete dos nove barris contribuíram de forma mais significativa com a migração de Mn para cachaça, sendo em ordem decrescente jatobá, jequitibá, jaboti, carvalho, peroba, itaúba e bálsamo. Com destaque para jatobá ($6,49 \text{ mg L}^{-1}$), jequitibá ($4,80 \text{ mg L}^{-1}$) e jaboti ($3,89 \text{ mg L}^{-1}$) com os maiores teores de Mn após 12 meses de armazenamento (ciclo 3), conforme a **Tabela 11**.

Por outro lado, as bebidas provenientes dos barris de timborana e umburana apresentaram concentrações inferiores ao LOD para grande maioria das amostras. Esse aumento da concentração de Mn nas bebidas envelhecidas no terceiro ciclo é destoante com a tendência da liberação do elemento nos ciclos anteriores. Se considerarmos a possibilidade da influência do processo de reutilização do barril, onde zonas mais internas da madeira poderiam estar liberando o Mn (em qualquer dos seus variados estados de oxidação), seria coerente que para os ciclos 4 e 5, ocorresse liberação de forma similar, o que não foi observado. Desta forma, este comportamento não atende a um perfil comum, de acordo com a análise realizada.

No quarto ciclo de utilização do barril, apenas a bebida envelhecida em jatobá apresentou presença do Mn, liberando $3,05 \text{ mg L}^{-1}$ do metal após 6 meses de maturação. Para a CNE referente a esse ciclo se obteve valor abaixo do LOD. No quinto e último ciclo a CNE e todas as bebidas envelhecidas apresentaram concentrações de Mn inferiores ao LOD, como já mencionado.

Tabela 11 - Concentração de Mn (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas. As amostras relativas ao quinto ciclo apresentaram valor menor que o LOD. N = 3.

Ciclo/Mês	Madeira								
	Bálsamo	Carvalho	Jaboti	Peroba	Jatobá	Jequitibá	Itaúba	Timborana	Umburana
CNE	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
1.3	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$0,23 \pm 0,02$	< LOD	< LOD	$0,09 \pm 0,01$	< LOD
1.6	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$0,32 \pm 0,02$	< LOD	< LOD	$0,14 \pm 0,01$	< LOD
1.9	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$0,45 \pm 0,01$	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
1.12	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$0,49 \pm 0,01$	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
CNE	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
2.3	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$0,25 \pm 0,02$	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
2.6	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$0,31 \pm 0,03$	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
2.12	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$0,51 \pm 0,02$	< LOD	< LOD	$0,11 \pm 0,03$	< LOD
CNE	$0,14 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,02$
3.3	$0,56 \pm 0,01$	$1,44 \pm 0,01$	$2,03 \pm 0,05$	$1,06 \pm 0,01$	$2,83 \pm 0,01$	$2,40 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,01$	$1,02 \pm 0,01$	< LOD
3.6	$0,63 \pm 0,01$	$1,40 \pm 0,08$	$2,82 \pm 0,08$	$1,18 \pm 0,01$	$3,97 \pm 0,16$	$3,46 \pm 0,10$	$0,39 \pm 0,05$	< LOD	< LOD
3.12	$0,78 \pm 0,01$	$2,52 \pm 0,08$	$3,89 \pm 0,14$	$1,69 \pm 0,01$	$6,49 \pm 0,08$	$4,80 \pm 0,14$	$0,95 \pm 0,02$	< LOD	< LOD
CNE	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
4.3	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$2,42 \pm 0,11$	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
4.6	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$3,05 \pm 0,15$	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
4.12	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

LOD = $0,01 \text{ mg L}^{-1}$

Fonte: Autor, 2014.

O manganês é um mineral essencial ao metabolismo humano, porém em caso de excesso de ingestão pode se transformar em um potente agente neurótico (ZENG et. al., 2009). Não existe regulamentação para esse elemento em bebidas alcoólicas no Brasil. No entanto, a portaria N° 518/GM de 25 de março de 2004, referente ao controle e vigilância da água para consumo humano, define um valor máximo de Mn em água potável de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Na literatura, está reportado a presença do metal em amostras de vinho, com concentração de até $5,5 \text{ mg L}^{-1}$ (IBANEZ et. al, 2008). Considerando os valores para água, praticamente todas as amostras onde foi quantificado este metal estariam comprometidas. Contudo, é provável que o mesmo esteja associado à matéria orgânica, o que reduziria os seus possíveis efeitos deletérios.

4.2.4.5 Molibdênio

O molibdênio esteve presente numa concentração de $0,24 \text{ mg L}^{-1}$ na CNE usada no primeiro ciclo e, ao passar 12 meses de maturação da bebida nos barris, houve uma retenção do metal e conseqüente redução de sua presença nas bebidas. A **Tabela 12** mostra a tendência de redução do elemento nas bebidas envelhecidas em diferentes madeiras. A bebida envelhecida em jequitibá reduziu a concentração de Mo, visto que a concentração deste elemento ficou abaixo do LOD.

No segundo ciclo de utilização do barril, a CNE não apresentou concentração mensurável de Mo. As bebidas envelhecidas em peroba, jatobá, timborana e umburana aparentemente liberaram parte do metal que fora retido no barril no ciclo anterior. A partir do terceiro ciclo do barril nenhuma amostra apresentou valores de concentração do metal superior ao LOD.

Atualmente não existe regulamentação para esse elemento em bebidas alcoólicas no Brasil, assim como não há em água para consumo humano. O molibdênio desempenha um papel importante em determinadas reações enzimáticas. Por outro lado, trabalhos reportam que ingestões do metal por 18 dias consecutivos com concentrações diárias de $140 \text{ } \mu\text{mol}$ ($13,5 \text{ mg}$) tem efeitos tóxicos (COZZOLINO, 2012). A literatura mostra a presença do metal em amostras de vinho, com concentração de até $0,025 \text{ mg L}^{-1}$ (GURKAN et. al., 2013).

Tabela 12 - Concentração de Mo (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas para os dois ciclos iniciais. Para os demais ciclos a concentração foi menor que o LOD.
N = 3.

Ciclo/Mês	Madeira								
	Bálsamo	Carvalho	Jaboti	Peroba	Jatobá	Jequitibá	Itaúba	Timborana	Umburana
CNE	$0,24 \pm 0,02$	$0,24 \pm 0,02$	$0,24 \pm 0,02$	$0,24 \pm 0,02$	$0,24 \pm 0,02$	$0,24 \pm 0,02$	$0,24 \pm 0,02$	$0,24 \pm 0,02$	$0,24 \pm 0,02$
1.3	$0,16 \pm 0,03$	$0,13 \pm 0,08$	$0,09 \pm 0,05$	$0,13 \pm 0,04$	$0,05 \pm 0,05$	< LOD	$0,03 \pm 0,03$	$0,11 \pm 0,05$	$0,02 \pm 0,02$
1.6	$0,09 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,03$	$0,10 \pm 0,07$	$0,13 \pm 0,09$	$0,05 \pm 0,06$	< LOD	$0,03 \pm 0,05$	$0,03 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,09$
1.9	$0,05 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,06$	$0,14 \pm 0,07$	$0,07 \pm 0,04$	$0,03 \pm 0,04$	< LOD	$0,03 \pm 0,04$	$0,03 \pm 0,04$	$0,06 \pm 0,06$
1.12	$0,13 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,12$	$0,11 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,01$	< LOD	$0,03 \pm 0,05$	$0,12 \pm 0,03$	$0,07 \pm 0,05$
CNE	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
2.3	< LOD	< LOD	$0,10 \pm 0,14$	< LOD	$0,09 \pm 0,01$	< LOD	< LOD	$0,08 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$
2.6	< LOD	< LOD	$0,04 \pm 0,02$	< LOD	$0,12 \pm 0,01$	< LOD	< LOD	$0,03 \pm 0,05$	$0,15 \pm 0,03$
2.12	< LOD	< LOD	$0,04 \pm 0,03$	< LOD	$0,04 \pm 0,01$	< LOD	< LOD	$0,13 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,11$

LOD = $0,01 \text{ mg L}^{-1}$

Fonte: Autor, 2014.

4.2.4.6 Níquel

A CNE usada no primeiro ciclo de uso dos barris apresentou uma concentração de $0,09 \text{ mg L}^{-1}$ de níquel. As bebidas envelhecidas em carvalho e jatobá apresentaram um decréscimo da concentração de Ni, comparado à CNE. Em contrapartida, as bebidas envelhecidas nos demais barris apresentaram concentração de níquel dentro da mesma faixa de concentração da CNE (**Tabela 13**) denotando uma baixa interatividade do metal com as madeiras. Contudo, em geral a maioria dos valores apresentou uma elevada incerteza, em função do nível de concentração quantificado. Neste sentido, em alguns casos não é aconselhável inferir se realmente ocorreu migração do metal para a madeira.

No segundo ciclo dos barris a CNE apresentou concentração de níquel inferior ao LOD do método. As bebidas envelhecidas em bálsamo, carvalho, itaúba e umburana mantiveram o teor de níquel inferior ao LOD. Já as bebidas provindas dos barris de jaboti, peroba, jatobá, jequitibá e timborana liberaram o metal em até no máximo $0,13 \text{ mg L}^{-1}$ (jatobá). A partir do terceiro ciclo de uso dos barris, todas as amostras apresentaram concentrações inferiores ao LOD para o Ni.

O níquel é um microelemento essencial ao organismo humano, porém a ingestão de altas concentrações pode ser carcinogênica, causar alergias ou causar reação de intoxicação aguda (TOLA et. al. 2014).

A resolução N°. 54, de 15 de junho de 2000 da ANVISA, que dispõe sobre o regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de água mineral natural define o limite máximo permitido para o metal em $0,02 \text{ mg L}^{-1}$. Por outro lado a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda o valor máximo de $0,07 \text{ mg L}^{-1}$. No Brasil não existe legislação com limites de concentração para esse elemento em bebidas alcoólicas. Quadros e Borges (2014) quantificaram níquel em cachaça, encontrando concentrações de no máximo de $0,024 \text{ mg L}^{-1}$. O Ni, assim como o Mo, pode ser oriundo de material empregado no processo de produção da cachaça, e assim, contaminar a mesma.

Tabela 13 - Concentração de Ni (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas para os dois ciclos iniciais. Para os demais ciclos a concentração foi menor que o LOD.
N = 3.

Ciclo/Mês	Madeira								
	Bálsamo	Carvalho	Jaboti	Peroba	Jatobá	Jequitibá	Itaúba	Timborana	Umburana
CNE	0,09 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,09 ± 0,01
1.3	0,08 ± 0,01	0,11 ± 0,06	0,10 ± 0,03	0,15 ± 0,03	0,09 ± 0,02	0,03 ± 0,01	0,13 ± 0,10	0,01 ± 0,01	0,10 ± 0,04
1.6	< LOD	0,07 ± 0,01	0,08 ± 0,10	0,14 ± 0,04	0,10 ± 0,04	0,11 ± 0,06	0,12 ± 0,01	0,07 ± 0,06	0,01 ± 0,02
1.9	0,03 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,11 ± 0,02	0,05 ± 0,05	0,08 ± 0,02	0,14 ± 0,03	0,07 ± 0,05	0,12 ± 0,06
1.12	0,10 ± 0,04	0,02 ± 0,03	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,13 ± 0,08	0,06 ± 0,06	0,14 ± 0,06
CNE	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
2.3	< LOD	< LOD	0,12 ± 0,02	0,11 ± 0,02	0,13 ± 0,05	0,06 ± 0,06	< LOD	0,08 ± 0,01	0,04 ± 0,02
2.6	< LOD	< LOD	0,07 ± 0,02	0,07 ± 0,04	0,04 ± 0,06	0,10 ± 0,02	< LOD	0,07 ± 0,07	< LOD
2.12	< LOD	< LOD	0,09 ± 0,01	0,06 ± 0,02	0,08 ± 0,11	0,07 ± 0,05	< LOD	0,03 ± 0,03	< LOD

LOD = 0,01 mg L^{-1}

Fonte: Autor, 2014.

4.2.4.7 Selênio

O selênio é um elemento essencial ao homem em micro quantidades. Possui várias funções fisiológicas, podendo estar na forma orgânica e inorgânica, além da diminuição do risco de doenças cardiovasculares. Porém doses elevadas desse ametal podem causar patologias em função de intoxicação. Seu limite máximo de ingestão tolerável é de 0,4 mg / dia para qualquer pessoa com idade superior a 14 anos e a dose na qual o menor efeito tóxico foi observado foi de 0,9 mg / dia (COZZOLINO, 2012).

Na análise das bebidas não foi encontrado valores mensuráveis de selênio nas CNEs. As cachaças envelhecidas no barril de peroba (dois ciclos iniciais) e jequitibá (quarto ciclo) foram as únicas onde se quantificou o elemento (**Tabela 14**). A cachaça envelhecida no barril de peroba apresentou concentração de 0,18 e 0,40 mg L⁻¹ no primeiro e segundo ciclo de utilização do barril relativos ao mês 12. Já a cachaça envelhecida em jequitibá apresentou concentração de 0,29 e 0,16 mg L⁻¹ no segundo e quarto ciclo de uso do barril (mês 12), respectivamente. As cachaças envelhecidas nos demais barris apresentaram concentrações inferiores ao LOD.

Para a CNE empregada no quinto ciclo de uso do barril, foi verificado elevado nível, de Se total igual a 29,48 mg L⁻¹. A concentração deste elemento praticamente não variou nas amostras de cachaças em envelhecimento em função do tempo, sendo um indicativo que as madeiras não interagem com o Se (considerando as espécies que estavam presentes na CNE, fossem orgânicas ou inorgânicas) ou a madeira foi saturada com uma reduzida concentração deste elemento (ou as espécies derivadas deste). Neste sentido, uma hipótese seria a contaminação da CNE com este elemento durante a sua produção ou armazenamento antes de ser usada no processo de envelhecimento.

Uma segunda possibilidade seria a interferência espectral considerando linhas atômicas de Fe e Ni ou espécies moleculares de fosfato (RADZIUK; THOMASEEN, 1992; SAXED; THOMASSEN, 1981). Contudo estes elementos (Fe, Ni e P) apresentaram concentração inferior ao LOD para o quinto ciclo quanto a CNE e por consequência, igual resultado foi obtido nas amostras de cachaça envelhecidas. Porém Machat e colaboradores (2002) em um trabalho sistemático mostrou que as bandas moleculares de carbonila e nitrila proveniente da matéria orgânica presente no meio leva interferência positiva na determinação de Se. Como as amostras foram apenas diluídas esta possibilidade poderia ser considerada para justificar os altos teores de Se nas amostras de CNE (quinto ciclo).

Tabela 14 - Concentração de Se (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas. N = 3.

Ciclo/Mês	Madeira								
	Bálsamo	Carvalho	Jaboti	Peroba	Jatobá	Jequitibá	Itaúba	Timborana	Umburana
CNE	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
1.3	< LOD	< LOD	< LOD	$0,53 \pm 0,09$	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
1.6	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
1.9	< LOD	< LOD	< LOD	$0,19 \pm 0,20$	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
1.12	< LOD	< LOD	< LOD	$0,17 \pm 0,08$	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
CNE	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
2.3	< LOD	< LOD	< LOD	$0,30 \pm 0,11$	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
2.6	< LOD	< LOD	< LOD	$0,34 \pm 0,20$	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
2.12	< LOD	< LOD	< LOD	$0,40 \pm 0,02$	< LOD	$0,29 \pm 0,05$	< LOD	< LOD	< LOD
CNE	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
3.3	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
3.6	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
3.12	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
CNE	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
4.3	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$0,85 \pm 0,14$	< LOD	< LOD	< LOD
4.6	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$0,15 \pm 0,08$	< LOD	< LOD	< LOD
4.12	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$0,16 \pm 0,22$	< LOD	< LOD	< LOD
CNE	$29,48 \pm 0,25$	$29,48 \pm 0,25$	$29,48 \pm 0,25$	$29,48 \pm 0,25$	$29,48 \pm 0,25$	$29,48 \pm 0,25$	$29,48 \pm 0,25$	$29,48 \pm 0,25$	$29,48 \pm 0,25$
5.3	$28,91 \pm 0,54$	$61,91 \pm 0,35$	$28,57 \pm 0,01$	$29,02 \pm 0,45$	$29,70 \pm 0,29$	$29,62 \pm 0,33$	$29,61 \pm 0,08$	$29,65 \pm 0,22$	$29,30 \pm 0,16$
5.6	$29,04 \pm 0,40$	$62,54 \pm 0,12$	$29,47 \pm 0,03$	$29,29 \pm 0,22$	$29,51 \pm 0,26$	$29,86 \pm 0,53$	$29,45 \pm 0,59$	$28,96 \pm 0,05$	$29,00 \pm 0,01$
5.12	$29,52 \pm 0,08$	$62,51 \pm 0,25$	$29,13 \pm 0,31$	$29,17 \pm 0,06$	$29,24 \pm 0,26$	$29,52 \pm 0,09$	$29,25 \pm 0,39$	$29,36 \pm 0,06$	$29,10 \pm 0,13$

LOD = $0,003 \text{ mg L}^{-1}$

Fonte: Autor, 2014.

Trabalho encontrado na literatura determina concentração de selênio em até $0,76 \text{ mg L}^{-1}$, em 152 amostras de cachaças comercializadas no estado de São Paulo (FERNANDES, 2006). Em água potável, segundo a Portaria Nº 2914, de 12 de Dezembro de 2011, o limite máximo de Se total é $0,01 \text{ mg L}^{-1}$. No entanto, é importante ressaltar que limites para água devem ser baixos por conta do consumo diário dessa bebida.

4.2.4.8 Silício

O silício, presente nos alimentos e bebidas, encontra-se principalmente na forma de sílica ou silicato (Si_xO_y , sendo $y = 2$ ou 4 , comumente). A presença desse elemento é importante ao organismo, principalmente em sua forma orgânica, pois desempenha papel na regulação do tecido ósseo, assim como a redução do risco do mal de alzheimer (LAZZERINI; BONOTTO, 2014). A intoxicação por silício é muito difícil de ocorrer, uma vez que o organismo possui boa taxa de eliminação do excesso do elemento.

A CNE usada nos barris em seu primeiro ciclo apresentou concentração de $0,57 \text{ mg L}^{-1}$ de silício. Os barris de peroba, jaboti, itaúba e timborana retiveram o elemento e suas bebidas envelhecidas apresentaram concentração de silício inferior ao LOD. A cachaça envelhecida em jatobá não variou significativamente sua concentração, comparada à CNE. Por fim as bebidas envelhecidas em bálsamo, carvalho e jequitibá apresentaram um aumento da concentração de silício, como mostra a **Tabela 15**.

No segundo ciclo dos barris, o barril de jequitibá manteve a liberação do elemento, e sua bebida envelhecida apresentou concentração de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ ao fim de 12 meses. Por outro lado as bebidas envelhecidas em barris de timborana e umburana apresentaram concentrações de $9,0$ e $17,4 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Essas duas concentrações estão fora das perspectivas vindas do primeiro ciclo e possivelmente ocorreu por alguma contaminação, uma vez que a cachaça, após retirada dos barris, é estocada em garrafas de vidro. As cachaças envelhecidas nos demais barris não obtiveram concentrações mensuráveis. A partir do terceiro ciclo dos barris, todas as amostras apresentaram concentrações de silício inferior ao LOD.

Trabalho encontrado na literatura determinou concentração de silício em até $4,30 \text{ mg L}^{-1}$, em 152 amostras de cachaças comercializadas no estado de São Paulo. Tais variações de concentração são aceitáveis, visto que outros alimentos comuns ao dia-dia como o arroz pode apresentar concentração de silício muito superior, chegando a apresentar valor de $145,8 \text{ mg L}^{-1}$ (FERNANDES, 2005).

Tabela 15 - Concentração de Si (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas nos dois ciclos iniciais. Para os outros ciclos a concentração foi inferior ao LOD. N = 3.

Ciclo/Mês	Madeira								
	Bálsamo	Carvalho	Jaboti	Peroba	Jatobá	Jequitibá	Itaúba	Timborana	Umburana
CNE	$0,57 \pm 0,27$	$0,57 \pm 0,27$	$0,57 \pm 0,27$	$0,57 \pm 0,27$	$0,57 \pm 0,27$	$0,57 \pm 0,27$	$0,57 \pm 0,27$	$0,57 \pm 0,27$	$0,57 \pm 0,27$
1.3	$1,20 \pm 0,04$	$1,15 \pm 0,14$	< LOD	< LOD	$0,76 \pm 0,01$	$1,48 \pm 0,01$	< LOD	< LOD	$2,17 \pm 0,39$
1.6	$0,64 \pm 0,03$	$0,89 \pm 0,06$	< LOD	< LOD	< LOD	$1,10 \pm 0,02$	< LOD	< LOD	< LOD
1.9	$0,76 \pm 0,02$	$0,93 \pm 0,12$	< LOD	< LOD	$0,74 \pm 0,11$	$2,00 \pm 0,04$	< LOD	< LOD	< LOD
1.12	$1,29 \pm 0,11$	$1,81 \pm 0,05$	< LOD	< LOD	$0,72 \pm 0,09$	$2,75 \pm 0,12$	< LOD	< LOD	$0,92 \pm 0,01$
CNE	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
2.3	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$1,10 \pm 0,21$	< LOD
2.6	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$0,04 \pm 0,01$	< LOD	< LOD	< LOD
2.12	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$0,05 \pm 0,01$	< LOD	$9,03 \pm 0,28$	$17,38 \pm 0,03$

LOD = $0,01 \text{ mg L}^{-1}$

Fonte: Autor, 2014.

4.2.4.9 Estanho

O estanho é um elemento de pouca toxicidade, uma vez que o organismo absorve apenas cerca de 4 a 5% deste elemento no alimento e o excreta com facilidade (RUDEL, 2003). Não existe limite de sua concentração em bebidas alcoólicas de modo geral, apenas em bebidas enlatadas, que é de 150 mg L^{-1} , em virtude da constituição da lata possuir esse elemento.

Nos três primeiros ciclos dos barris, apenas o barril de peroba apresentou concentração mensurável. A cachaça envelhecida em peroba apresentou concentração de $0,24 \text{ mg L}^{-1}$ após período de 12 meses de envelhecimento. Já no quarto e quinto ciclo dos barris, as CNEs apresentaram uma concentração similar variando de $5,58$ a $5,66 \text{ mg L}^{-1}$. No quarto ciclo o barril de jatobá reteve o estanho e sua bebida envelhecida passou a ter concentração inferior ao LOD. Contudo, no quinto ciclo o barril de jatobá, possivelmente saturado com a presença do elemento, não o reteve mais e a bebida envelhecida em jatobá não apresentou variação significativa comparada à CNE. A **Tabela 15** mostra a variação da concentração de Sn nas bebidas envelhecidas, comparadas à CNE.

Ficou evidente que apenas a cachaça envelhecida em jatobá (quarto ciclo) apresentou um comportamento diferenciado entre as outras cachaças. Desta forma, aplicando ANOVA para as demais cachaças (excluindo jatobá, quarto ciclo) não foi observada diferença significativa ($F_{\text{cal}} = 1,34 < F_{\text{cri}} = 2,42$) para um nível de confiança de 95% em relação a CNE. Para o quinto ciclo, todas as madeiras se comportaram de forma similar e novamente aplicando ANOVA não foi observada diferença significativa ($F_{\text{cal}} = 0,60 < F_{\text{cri}} = 2,77$) para um nível de confiança de 95% em relação a CNE.

Vale ressaltar que apesar da reduzida quantidade de trabalhos em relação a determinação de estanho em amostras de cachaças e bebidas alcoólicas destiladas, atualmente existem diversos barris de estanho visando o armazenamento de cachaças³. O que em algum tempo pode implicar em avaliar como este elemento (Sn^{2+} ou Sn^{4+}) pode interferir nas propriedades químicas e organolépticas do produto.

Trabalho encontrado na literatura determina uma concentração de estanho em até 142 mg L^{-1} , em 152 amostras de cachaças comercializadas no estado de São Paulo (FERNANDES, 2005).

³ <http://www.estanhosmarguel.com.br/Produtos/aperitivo.htm>

Tabela 15. Concentração de Sn (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas os três últimos ciclos. Os dois ciclos iniciais as concentrações foram menores que o LOD.
N = 3.

Ciclo/Mês	Madeira								
	Bálsamo	Carvalho	Jaboti	Peroba	Jatobá	Jequitibá	Itaúba	Timborana	Umburana
CNE	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
3.3	< LOD	< LOD	< LOD	$0,22 \pm 0,02$	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
3.6	< LOD	< LOD	< LOD	$0,08 \pm 0,08$	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
3.12	< LOD	< LOD	< LOD	$0,24 \pm 0,10$	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
CNE	$5,66 \pm 0,20$	$5,66 \pm 0,20$	$5,66 \pm 0,20$	$5,66 \pm 0,20$	$5,66 \pm 0,20$	$5,66 \pm 0,20$	$5,66 \pm 0,20$	$5,66 \pm 0,20$	$5,66 \pm 0,01$
4.3	$5,65 \pm 0,04$	$5,60 \pm 0,50$	$5,44 \pm 0,21$	$5,23 \pm 0,05$	< LOD	$5,83 \pm 0,08$	$5,56 \pm 0,17$	$5,58 \pm 0,64$	$5,60 \pm 0,22$
4.6	$5,47 \pm 0,32$	$5,42 \pm 0,07$	$5,65 \pm 0,01$	$5,45 \pm 0,29$	< LOD	$5,72 \pm 0,42$	$5,62 \pm 0,22$	$5,54 \pm 0,27$	$5,77 \pm 0,06$
4.12	$5,36 \pm 0,38$	$5,32 \pm 0,30$	$5,49 \pm 0,27$	$5,58 \pm 0,51$	< LOD	$5,49 \pm 0,14$	$5,40 \pm 0,07$	$5,86 \pm 0,28$	$5,69 \pm 0,03$
CNE	$5,58 \pm 0,05$	$5,58 \pm 0,05$	$5,58 \pm 0,05$	$5,58 \pm 0,05$	$5,58 \pm 0,05$	$5,58 \pm 0,05$	$5,58 \pm 0,05$	$5,58 \pm 0,05$	$5,58 \pm 0,05$
5.3	$5,51 \pm 0,27$	$5,50 \pm 0,14$	$5,80 \pm 0,41$	$5,77 \pm 0,01$	$5,65 \pm 0,14$	$5,61 \pm 0,63$	$5,36 \pm 0,02$	$5,55 \pm 0,01$	$5,61 \pm 0,17$
5.6	$5,66 \pm 0,40$	$5,52 \pm 0,05$	$5,46 \pm 0,17$	$5,45 \pm 0,13$	$5,80 \pm 0,03$	$5,41 \pm 0,21$	$5,68 \pm 0,10$	$5,92 \pm 0,03$	$5,80 \pm 0,01$
5.12	$5,69 \pm 0,02$	$5,42 \pm 0,21$	$5,37 \pm 0,20$	$5,77 \pm 0,06$	$5,44 \pm 0,23$	$5,83 \pm 0,07$	$5,88 \pm 0,04$	$5,54 \pm 0,04$	$6,14 \pm 0,10$

LOD = $0,01 \text{ mg L}^{-1}$

Fonte: Autor, 2014.

4.2.4.10 Vanádio

O vanádio é um mineral com função ainda pouco conhecida no metabolismo humano. Suspeita-se que ele possui um papel importante no metabolismo de hormônios como dopamina e adrenalina. Embora se conheça pouco a respeito de sua toxicidade, sabe-se que doses diárias superiores a 15 mg pode prejudicar rins e fígado (PEIXOTO, 2006).

O vanádio esteve presente na CNE usada no primeiro ciclo dos barris com concentração média de $0,07 \text{ mg L}^{-1}$. A **Tabela 16** mostra que de forma geral ocorreu redução da concentração do metal nas bebidas envelhecidas, possivelmente em função da migração do elemento para os barris, quando se compara a concentração inicial com relação ao mês 12. Observando o desvio padrão em relação aos dados das cachaças envelhecidas em bálsamo, jaboti, jequitibá, itaúba e umburana pode-se inferir que a concentração de vanádio, após 12 meses de envelhecimento, não variou significativamente. Aplicando ANOVA foi verificado que não existe diferença significativa para 95% de confiança entre estas amostras em relação a CNE ($F_{\text{cal}} = 1,63 < F_{\text{crit}} = 2,62$).

Por outro lado, as bebidas em envelhecimento em carvalho e jatobá removeram o elemento da bebida, apresentando concentrações inferiores ao LOD, o que constitui um bom indicativo para a qualidade final da cachaça.

No segundo ciclo dos barris a CNE apresentou concentração inferior ao LOD. No entanto as cachaças envelhecidas em peroba, timborana e umburana passaram a ter concentrações de $0,06$; $0,04$ e $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ de vanádio, respectivamente. Isso indicou que possivelmente ocorreu dessorção desse elemento retido no barril no ciclo anterior. A partir do terceiro ciclo nenhuma amostra obteve concentrações do elemento superior ao LOD. A concentração máxima em águas para consumo humano é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, subtendendo, então, que esses níveis de concentração são aceitáveis (CONAMA, 2005).

Tabela 16 - Concentração de V (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas para os dois ciclos iniciais. Para os demais ciclos a concentração foi abaixo do LOD. N = 3.

Ciclo/Mês	Madeira								
	Bálsamo	Carvalho	Jaboti	Peroba	Jatobá	Jequitibá	Itaúba	Timborana	Umburana
CNE	$0,07 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$
1.3	$0,09 \pm 0,03$	< LOD	$0,06 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$	< LOD	$0,06 \pm 0,02$	< LOD	$0,04 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,01$
1.6	$0,05 \pm 0,01$	< LOD	$0,04 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$	< LOD	$0,05 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$
1.9	$0,07 \pm 0,01$	< LOD	$0,06 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$	< LOD	$0,07 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,02$
1.12	$0,05 \pm 0,01$	< LOD	$0,05 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$	< LOD	$0,06 \pm 0,03$	$0,06 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,04$
CNE	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
2.3	< LOD	< LOD	$0,06 \pm 0,01$	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$0,06 \pm 0,04$	< LOD
2.6	< LOD	< LOD	$0,04 \pm 0,01$	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$0,04 \pm 0,01$	< LOD
2.12	< LOD	< LOD	$0,06 \pm 0,01$	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	$0,04 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,01$

LOD = $0,002 \text{ mg L}^{-1}$

Fonte: Autor, 2014.

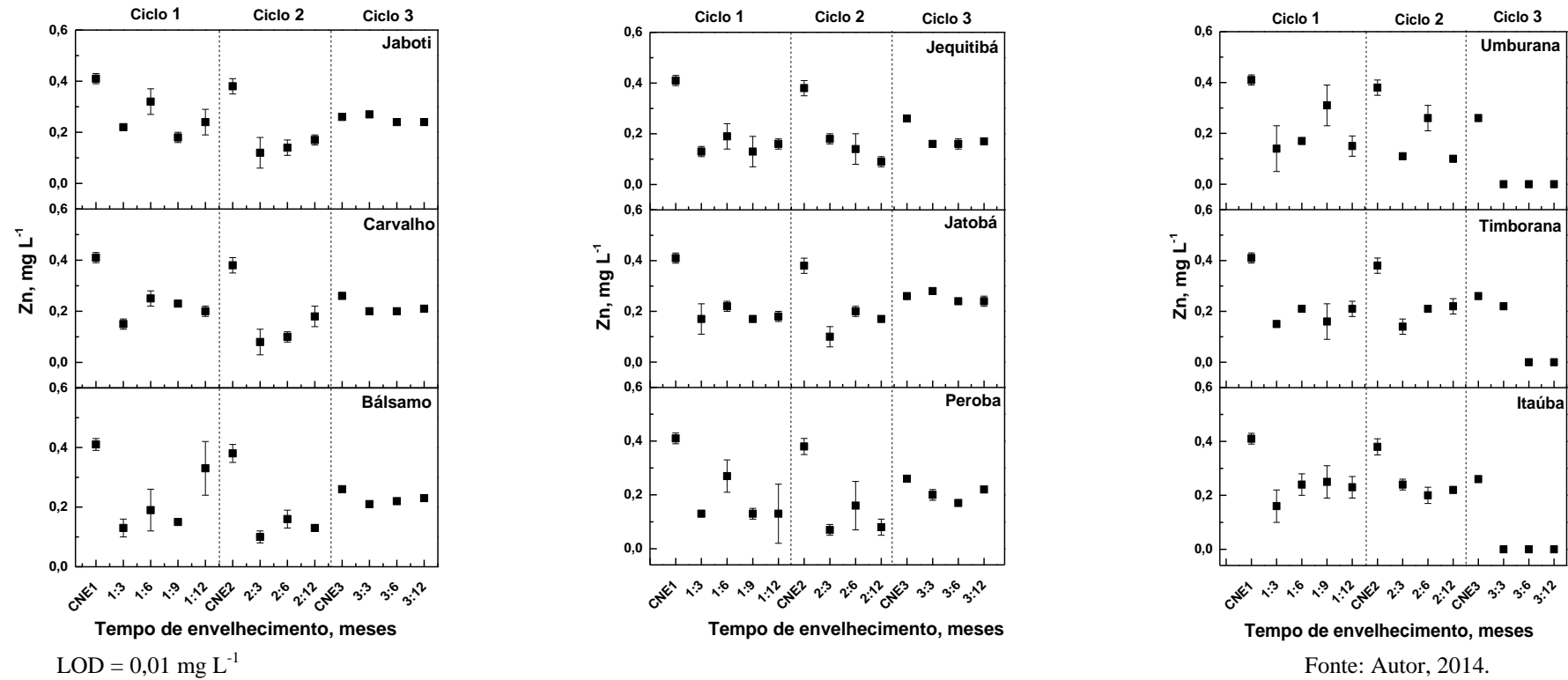
4.2.4.11 Zinco

O zinco é um dos microelementos mais abundantes do organismo. Possui várias funções metabólicas, como a enzimática. Mais de 300 enzimas necessitam do zinco para suas funções catalíticas. A ingestão diária recomendada desse elemento é de 11 e 8 mg/dia para homens e mulheres adultos, respectivamente. Entretanto o limite máximo recomendado é de 40 mg /dia tanto para homens quanto para mulheres (COZZOLINO, 2012)

O zinco esteve presente nas CNEs usadas nos três primeiros ciclos numa concentração de 0,40; 0,38 e 0,26 mg L⁻¹, respectivamente. As bebidas envelhecidas obtiveram menores concentrações do elemento que sua CNE, indicando que houve retenção desse elemento pelas madeiras. A **Figura 26** apresenta a concentração das bebidas envelhecidas em comparação com as respectivas CNE para os três ciclos iniciais (assim como a **Tabela 9**, no APÊNDICE B). No terceiro ciclo dos barris as cachaças envelhecidas em itaúba, timborana e umburana apresentaram concentrações do mineral abaixo do LOD, enquanto as cachaças envelhecidas dos demais barris apresentaram redução do metal inferior aos ciclos anteriores. No quarto e quinto ciclo de utilização dos barris nenhuma amostra apresentou valores mensuráveis, com exceção do jatobá para o quarto ciclo. Vale ressaltar que em termos de retenção, o zinco apresentou comportamento similar ao cobre, provavelmente em função da similaridade de comportamento químico entre estes elementos.

Trabalho com determinação de zinco determinou a concentração deste elemento, em até 26,96 mg L⁻¹, em 152 amostras de cachaças comercializadas no estado de São Paulo, sendo sua grande maioria com concentrações abaixo do LOD (FERNANDES, 2005). Barbeira e Stradiotto (1998) determinaram zinco em amostras de uísque e encontraram concentrações de 6,4 ± 0,3 mg L⁻¹. A concentração desse mineral em águas para consumo humano é de 5 mg L⁻¹ (MS, 2011).

Figura 26 - Perfil de variação da concentração de Zn (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças envelhecidas para os três ciclos iniciais. Para os demais ciclos a concentração foi menor que o LOD. N = 3.



Fonte: Autor, 2014.

4.5 Teste de correlação e análise de componentes principais (PCA)

4.5.1 Análise de correlação

A partir dos resultados das análises dos elementos inorgânicos (considerando os elementos quantificáveis), compostos fenólicos totais (FC), UV-Vis, pH, cor (λ), e acidez acética apresentados anteriormente, foram calculados os coeficientes de correlações linear entre todas estas variáveis para o primeiro e segundo ciclo de utilização dos barris, conforme apresentado na **Tabela 17**. Neste estudo foi considerado que o coeficiente de correlação foi significativo quando $|r| > 0,67$ para um intervalo de confiança de 95% empregando um conjunto de $N = 9$ (pares de variáveis) (FARBER, 2010).

Tabela 17 – Matrizes de correlação entre as variáveis pH, acidez acética (AA), compostos fenólicos totais (FC), cor (λ) e concentração dos elementos inorgânicos quantificados nos nove barris. Valores de $|r| > 0,67$ foram considerados significantes para um intervalo de confiança de 95% e estão marcados em negrito.

Bálsamo																	
Variáveis	Ca	Cd	Cr	Cu	K	Mo	Na	Ni	P	S	Si	V	Zn	λ	pH	AA	FC
Ca	1,00																
Cd	-0,18	1,00															
Cr	-0,29	0,23	1,00														
Cu	-0,80	0,44	0,18	1,00													
K	0,94	-0,08	-0,24	-0,86	1,00												
Mo	-0,05	0,51	0,30	0,35	0,03	1,00											
Na	0,28	-0,26	0,00	-0,34	0,21	0,03	1,00										
Ni	0,29	0,45	0,15	0,06	0,31	0,88	0,39	1,00									
P	0,48	0,55	-0,23	-0,13	0,56	0,60	0,04	0,70	1,00								
S	0,71	-0,32	-0,20	-0,83	0,70	-0,55	-0,02	-0,31	0,04	1,00							
Si	0,53	0,45	-0,11	-0,26	0,66	0,71	0,15	0,84	0,84	0,01	1,00						
V	0,16	0,41	0,03	0,01	0,34	0,83	0,11	0,78	0,77	-0,37	0,84	1,00					
Zn	-0,30	0,68	0,05	0,78	-0,43	0,47	-0,23	0,38	0,24	-0,57	0,14	0,11	1,00				
λ	0,76	-0,46	-0,07	-0,99	0,84	-0,26	0,39	0,01	0,13	0,77	0,28	0,05	-0,81	1,00			
pH	0,44	0,19	0,08	-0,47	0,53	0,05	0,40	0,30	0,16	0,13	0,49	0,28	-0,15	0,46	1,00		
AA	0,42	-0,43	-0,27	-0,82	0,49	-0,71	0,24	-0,45	-0,23	0,78	-0,13	-0,39	-0,77	0,73	0,35	1,00	
FC	0,96	-0,04	-0,22	-0,82	0,99	0,07	0,27	0,38	0,56	0,67	0,67	0,31	-0,32	0,83	0,57	0,45	1,00

$\lambda = 412 \text{ nm}$

Jaboti																	
Variáveis	Ca	Cd	Cr	Cu	K	Mg	Na	Ni	P	S	Si	V	Zn	λ	pH	AA	FC
Ca	1,00																
Cd	-0,45	1,00															
Cr	0,10	-0,05	1,00														
Cu	-0,67	0,37	-0,05	1,00													
K	0,97	-0,39	0,27	-0,60	1,00												
Mg	0,89	-0,28	0,24	-0,38	0,96	1,00											
Na	0,52	-0,44	0,22	-0,95	0,47	0,22	1,00										
Ni	0,39	-0,19	0,15	-0,29	0,29	0,21	0,26	1,00									
P	0,83	-0,36	0,32	-0,27	0,90	0,91	0,17	0,30	1,00								
S	0,56	-0,16	-0,14	-0,90	0,49	0,29	0,78	0,03	0,16	1,00							
Si	0,82	-0,26	0,40	-0,32	0,92	0,96	0,21	0,26	0,97	0,20	1,00						
V	0,41	-0,01	0,69	0,08	0,56	0,63	-0,05	0,34	0,78	-0,25	0,80	1,00					
Zn	-0,68	0,52	-0,14	0,94	-0,59	-0,35	-0,95	-0,26	-0,29	-0,81	-0,29	0,07	1,00				
λ	0,86	-0,32	0,48	-0,55	0,95	0,91	0,47	0,19	0,90	0,46	0,94	0,68	-0,53	1,00			
pH	0,37	-0,18	-0,37	-0,80	0,23	0,08	0,72	0,22	-0,15	0,70	-0,07	-0,47	-0,70	0,07	1,00		
AA	0,02	-0,04	-0,53	-0,44	-0,08	-0,16	0,31	-0,40	-0,43	0,64	-0,38	-0,82	-0,37	-0,19	0,63	1,00	
FC	0,95	-0,44	0,30	-0,58	0,99	0,94	0,47	0,27	0,92	0,47	0,94	0,60	-0,58	0,97	0,18	-0,13	1,00

$\lambda = 386 \text{ nm}$

Carvalho

Variáveis	Cd	Cr	Cu	K	Mo	Na	Ni	P	Si	Zn	λ	pH	AA	FC
Cd	1,00													
Cr	0,04	1,00												
Cu	0,40	-0,41	1,00											
K	-0,48	0,15	-0,85	1,00										
Mo	0,31	-0,05	0,41	-0,05	1,00									
Na	-0,25	0,39	-0,88	0,93	-0,07	1,00								
Ni	0,54	0,15	0,10	0,06	0,81	0,12	1,00							
P	0,39	0,21	-0,17	0,35	0,59	0,52	0,67	1,00						
Si	0,11	-0,11	-0,26	0,59	0,61	0,60	0,56	0,83	1,00					
Zn	0,47	-0,65	0,86	-0,57	0,49	-0,68	0,29	-0,01	0,05	1,00				
λ	-0,48	0,23	-0,85	0,95	-0,21	0,89	-0,03	0,20	0,38	-0,60	1,00			
pH	-0,44	0,30	-0,83	0,60	-0,46	0,67	-0,29	0,03	0,08	-0,88	0,61	1,00		
AA	-0,37	0,12	-0,11	-0,24	-0,89	-0,23	-0,87	-0,71	-0,82	-0,38	-0,08	0,27	1,00	
FC	-0,69	0,21	-0,70	0,83	-0,30	0,69	-0,26	-0,08	0,14	-0,54	0,92	0,44	0,13	1,00

 $\lambda = 297 \text{ nm}$ **Peroba**

Variáveis	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mo	Na	Ni	P	S	V	Zn	λ	pH	AA	FC
Cd	1,00															
Cr	-0,11	1,00														
Cu	0,45	-0,03	1,00													
Fe	-0,06	0,69	-0,19	1,00												
K	-0,83	0,24	-0,39	0,36	1,00											
Mo	0,12	0,18	0,48	-0,45	-0,35	1,00										
Na	-0,08	-0,54	-0,23	-0,20	0,15	-0,28	1,00									
Ni	-0,50	-0,35	-0,08	-0,62	0,39	0,33	0,50	1,00								
P	-0,32	-0,09	-0,03	-0,57	0,17	0,47	-0,21	0,64	1,00							
S	0,53	0,42	0,11	0,61	-0,44	-0,23	-0,53	-0,99	-0,61	1,00						
V	-0,38	0,23	0,29	-0,39	0,24	0,76	-0,25	0,62	0,63	-0,56	1,00					
Zn	0,24	0,09	0,45	-0,44	-0,53	0,62	-0,74	-0,14	0,37	0,20	0,45	1,00				
λ	-0,78	-0,01	-0,41	0,30	0,89	-0,38	0,26	0,35	0,17	-0,43	0,05	-0,61	1,00			
pH	-0,67	0,17	-0,35	0,43	0,94	-0,57	0,20	0,25	-0,01	-0,31	0,04	-0,61	0,79	1,00		
AA	0,48	0,09	0,16	0,56	-0,29	-0,58	-0,23	-0,89	-0,75	0,85	-0,76	-0,07	-0,26	-0,05	1,00	
FC	-0,80	0,06	-0,35	0,31	0,91	-0,29	0,12	0,32	0,15	-0,40	0,19	-0,49	0,97	0,80	-0,27	1,00

 $\lambda = 290 \text{ nm}$ **Jatobá**

Variáveis	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Mo	Na	Ni	P	S	Si	Zn	λ	pH	AA	FC
Cd	1,00																
Cr	0,63	1,00															
Cu	0,55	0,24	1,00														
Fe	-0,41	0,02	-0,68	1,00													
K	-0,42	0,07	-0,86	0,93	1,00												
Mn	-0,24	0,21	-0,82	0,70	0,91	1,00											
Mo	0,26	0,49	0,51	-0,29	-0,36	-0,35	1,00										
Na	-0,79	-0,50	-0,86	0,66	0,73	0,58	-0,31	1,00									
Ni	-0,40	-0,12	-0,05	-0,31	-0,14	-0,05	0,28	0,24	1,00								
P	-0,12	0,12	0,02	0,55	0,31	0,00	0,18	0,14	-0,21	1,00							
S	-0,26	-0,14	-0,86	0,47	0,70	0,80	-0,70	0,54	-0,20	-0,34	1,00						
Si	-0,57	-0,05	-0,23	0,70	0,51	0,17	0,12	0,47	0,02	0,84	-0,16	1,00					
Zn	0,45	0,20	0,91	-0,47	-0,71	-0,77	0,36	-0,81	-0,32	0,25	-0,77	-0,01	1,00				
λ	-0,42	-0,03	-0,75	0,89	0,86	0,67	-0,28	0,74	-0,04	0,33	0,49	0,55	-0,68	1,00			
pH	-0,14	0,09	-0,83	0,37	0,62	0,70	-0,27	0,55	0,10	-0,30	0,79	-0,14	-0,86	0,57	1,00		
AA	-0,16	-0,35	-0,75	0,19	0,40	0,50	-0,66	0,51	-0,06	-0,51	0,86	-0,40	-0,78	0,39	0,81	1,00	
FC	-0,50	-0,04	-0,83	0,95	0,97	0,81	-0,38	0,77	-0,12	0,47	0,60	0,64	-0,65	0,87	0,52	0,34	1,00

 $\lambda = 465 \text{ nm}$

Jequitibá

Variáveis	Cd	Cr	Cu	K	Mo	Na	Ni	P	S	Se	V	Zn	λ	pH	AA	FC
Cd	1,00															
Cr	0,43	1,00														
Cu	0,38	0,03	1,00													
K	-0,16	-0,09	-0,82	1,00												
Mo	0,12	-0,14	0,37	0,08	1,00											
Na	-0,01	-0,09	-0,47	0,43	0,21	1,00										
Ni	-0,11	0,33	-0,44	0,59	0,45	0,58	1,00									
P	0,48	0,19	0,57	-0,19	0,66	0,07	0,13	1,00								
S	-0,43	-0,30	-0,76	0,50	-0,66	0,14	-0,19	-0,69	1,00							
Se	-0,04	0,42	-0,62	0,56	-0,34	-0,16	0,30	-0,25	0,33	1,00						
V	0,28	0,08	0,21	0,22	0,86	0,43	0,65	0,56	-0,60	-0,33	1,00					
Zn	0,50	-0,10	0,89	-0,74	0,40	-0,08	-0,34	0,54	-0,73	-0,78	0,35	1,00				
λ	-0,20	-0,22	-0,78	0,98	0,14	0,48	0,56	-0,20	0,51	0,40	0,28	-0,67	1,00			
pH	-0,09	-0,04	-0,83	0,90	-0,07	0,51	0,40	-0,21	0,67	0,45	0,07	-0,72	0,89	1,00		
AA	-0,32	-0,37	-0,46	0,13	-0,81	-0,07	-0,47	-0,57	0,79	0,23	-0,81	-0,42	0,12	0,21	1,00	
FC	-0,25	-0,29	-0,76	0,95	0,14	0,46	0,52	-0,26	0,54	0,32	0,28	-0,64	0,99	0,87	0,13	1,00

 $\lambda = 404 \text{ nm}$

Itaúba

Variáveis	Cd	Cr	Cu	K	Mo	Na	Ni	P	V	Zn	λ	pH	AA	FC
Cd	1,00													
Cr	-0,09	1,00												
Cu	0,36	-0,34	1,00											
K	-0,54	0,29	-0,69	1,00										
Mo	0,02	0,43	0,43	0,05	1,00									
Na	-0,06	0,27	-0,62	0,50	-0,04	1,00								
Ni	-0,24	0,83	-0,33	0,27	0,55	0,29	1,00							
P	0,46	-0,25	0,34	-0,16	0,36	0,41	-0,15	1,00						
V	-0,21	0,74	-0,10	0,29	0,73	0,28	0,90	0,12	1,00					
Zn	0,14	-0,60	0,75	-0,38	0,32	-0,24	-0,53	0,57	-0,31	1,00				
λ	-0,46	0,24	-0,76	0,95	-0,02	0,70	0,24	0,04	0,25	-0,33	1,00			
pH	-0,41	0,04	-0,40	0,23	-0,63	-0,11	-0,18	-0,57	-0,20	-0,54	0,18	1,00		
AA	0,02	-0,22	-0,09	-0,30	-0,76	-0,44	-0,36	-0,69	-0,54	-0,40	-0,41	0,64	1,00	
FC	-0,57	0,33	-0,75	0,97	-0,01	0,52	0,30	-0,15	0,31	-0,44	0,96	0,36	-0,29	1,00

 $\lambda = 290 \text{ nm}$

Timborana

Variáveis	Cd	Cr	Cu	K	Mn	Mo	Na	Ni	P	S	Si	V	Zn	λ	pH	AA	FC
Cd	1,00																
Cr	0,11	1,00															
Cu	0,53	0,12	1,00														
K	-0,78	0,07	-0,52	1,00													
Mn	-0,52	0,09	-0,44	0,07	1,00												
Mo	0,21	0,55	0,63	-0,12	-0,02	1,00											
Na	-0,27	0,50	-0,61	0,38	0,38	0,06	1,00										
Ni	-0,15	0,02	0,19	0,15	-0,25	0,31	-0,22	1,00									
P	-0,45	-0,14	0,21	0,50	0,09	0,36	-0,11	-0,10	1,00								
S	-0,71	-0,02	-0,82	0,84	0,23	-0,54	0,50	-0,20	0,16	1,00							
Si	-0,16	0,78	-0,29	0,20	0,44	0,25	0,66	-0,18	-0,14	0,31	1,00						
V	-0,07	0,33	0,30	0,02	-0,19	0,50	0,14	0,75	-0,11	-0,30	-0,01	1,00					
Zn	0,60	0,16	0,77	-0,60	-0,27	0,31	-0,69	-0,09	-0,04	-0,67	-0,10	-0,19	1,00				
λ	-0,77	-0,04	-0,37	0,94	0,03	-0,08	0,31	0,04	0,67	0,75	0,03	0,05	-0,59	1,00			
pH	-0,47	0,07	-0,81	0,76	0,03	-0,42	0,50	0,15	-0,11	0,84	0,31	-0,11	-0,65	0,54	1,00		
AA	0,29	0,08	-0,59	-0,07	-0,09	-0,50	0,48	-0,30	-0,69	0,33	0,35	-0,31	-0,30	-0,25	0,52	1,00	
FC	-0,76	-0,03	-0,42	0,97	0,00	-0,09	0,32	0,10	0,62	0,78	0,06	0,04	-0,60	0,99	0,63	-0,18	1,00

 $\lambda = 403 \text{ nm}$

Umburana																		
Variáveis	Ca	Cd	Cr	Cu	K	Mg	Mo	Na	Ni	P	S	Si	V	Zn	λ	pH	AA	FC
Ca	1,00																	
Cd	-0,04	1,00																
Cr	0,01	0,20	1,00															
Cu	-0,82	0,28	0,06	1,00														
K	0,99	0,01	0,04	-0,83	1,00													
Mg	0,99	0,06	0,00	-0,76	0,98	1,00												
Mo	-0,31	0,08	-0,10	0,43	-0,30	-0,29	1,00											
Na	0,42	-0,52	-0,20	-0,46	0,29	0,30	-0,17	1,00										
Ni	0,53	0,44	0,61	-0,10	0,56	0,58	0,05	-0,23	1,00									
P	0,40	0,74	0,29	0,02	0,39	0,49	0,09	-0,11	0,74	1,00								
S	-0,63	-0,25	-0,07	0,24	-0,65	-0,71	0,01	0,17	-0,74	-0,65	1,00							
Si	0,18	-0,43	-0,20	-0,18	0,05	0,07	-0,02	0,94	-0,31	-0,12	0,36	1,00						
V	0,23	-0,08	0,11	0,22	0,16	0,23	0,57	0,25	0,51	0,40	-0,48	0,28	1,00					
Zn	-0,60	0,39	-0,09	0,81	-0,56	-0,55	0,45	-0,62	0,04	-0,01	0,02	-0,44	0,19	1,00				
λ	0,99	-0,04	-0,06	-0,86	0,98	0,97	-0,30	0,41	0,45	0,37	-0,62	0,15	0,16	-0,61	1,00			
pH	0,63	-0,06	0,06	-0,86	0,72	0,63	-0,29	-0,03	0,19	-0,04	-0,26	-0,29	-0,38	-0,55	0,69	1,00		
AA	0,84	0,00	-0,09	-0,81	0,85	0,84	-0,54	0,18	0,33	0,27	-0,65	-0,13	-0,12	-0,52	0,88	0,72	1,00	
FC	0,98	0,02	0,05	-0,84	0,99	0,97	-0,32	0,30	0,55	0,39	-0,66	0,03	0,15	-0,54	0,99	0,72	0,89	1,00

$\lambda = 394 \text{ nm}$

Fonte: Autor, 2014.

O primeiro e segundo ciclo de utilização dos barris foram os escolhidos, pois estes foram os ciclos mais representativos para a maioria das variáveis utilizadas, no que se refere à quantificação das espécies inorgânicas. Portanto as discussões desse tópico devem ser consideradas para as interações cachaça-barril apenas para os dois ciclos iniciais. Adicionalmente, salienta-se que existem variáveis que só foram consideradas em números restritos de madeiras, pois não estavam presentes em todas as amostras.

Infelizmente seria inviável realizar uma discussão para todas as correlações significantes dos resultados reportados na **Tabela 17**, pois além do grande número de dados, devem-se levar em conta dois aspectos: correlações existentes para maioria das madeiras, e correlações peculiares a uma determinada madeira. Como os resultados são associados somente a um único barril de cada madeira (re)utilizado em função do tempo de armazenamento, julgou-se que a variabilidade ficou comprometida. Logo, fazer qualquer tipo de generalização quanto a uma correlação observada em apenas uma madeira não teria sentido. Por isto, priorizou-se pelas correlações que foram mais comuns entre as diferentes madeiras.

As discussões das correlações selecionadas que foram comuns à maioria das amostras de cachaças em envelhecimento em diferentes madeiras estão apresentadas na **Tabela 18**.

Tabela 18 – Comentários em relação as correlações significantes selecionadas (intervalo de confiança de 95%).

Variáveis	Comentários
Cu x Ca Cu x Na Cu x K Zn x Na	Sistematicamente estas correlações foram negativas, indicando que o aumento na concentração de Ca, Na e K conduziu a redução nas concentrações de cobre e zinco, independente da madeira. Este fator pode estar associado à presença dos cátions destes elementos, que levaram ao aumento da força iônica do meio, e desta forma, os complexos de cobre e zinco, formados com os compostos extraídos, migraram para os microporos da madeira através de troca iônica ou precipitaram, levando à diminuição de cobre e zinco na cachaça.
Ca x K Ca x Mg	De forma sistemática a correlação foi positiva, indicando que o aumento da concentração de Ca levou a uma maior concentração de K e Mg nas amostras de cachaças analisadas, para todas as madeiras. Este fato deve estar associado à similaridade química entre estes elementos pertencentes às famílias I e IIA da tabela periódica.
FC x cor (λ)	Esta correlação, positiva para todas as madeiras, foi a mais alta observada. Quanto maior a cor, ou seja, a absorvância, em um determinado comprimento de onda de máxima absorção, maior foi a concentração de compostos fenólicos totais. Esta relação indicou que a extração de compostos em função do tempo de armazenamento, não intensifica somente a cor, mas que estes compostos extraídos contribuem de forma significativa com a concentração de fenólicos, justificando a relação direta entre as variáveis.
Ca x cor (λ) Ca x FC	Nos dois casos foi observada a relação direta. Assim, com aumento da cor e, por consequência, dos compostos fenólicos no meio, a concentração de Ca aumentou. Este fato pode estar associado à formação de complexo do Ca da madeira, levando-o a migrar para a cachaça.
Cu x Zn	Esta relação apresentou correlação positiva. Este fato pode ser associado à similaridade química entre estes elementos. Logo é possível contaminação de zinco no material do alambique, sendo o mesmo extraído juntamente com o cobre, durante o processo de produção da bebida. Além disto, observa-se o perfil de redução similar ao observado para o cobre nos dois ciclos iniciais, o que justifica uma reatividade semelhante destes elementos.
Cu x cor (λ) Cu x AA Cu x FC Zn x cor (λ)	Em todas estas relações foi observada correlação negativa. Este fato deve estar associado à migração/extração de compostos orgânicos da madeira para a cachaça, levando à formação de complexos com íons cobre (não está se levando em conta os estados de oxidações comuns para o cobre em solução, +2 ou +1) e íons zinco. Os complexos, uma vez formados, podem ter migrado para os microporos da madeira ou precipitado.
Zn x pH Cu x pH	Estas correlações foram negativas para todas as madeiras, indicando que o aumento do pH leva a redução dos níveis de cobre e zinco na cachaça. Provavelmente, o aumento do pH leva ao aumento da concentração de compostos orgânicos extraídos (vide que a correlação pH x cor (λ), majoritariamente positiva) e desta forma leva a redução destes elementos na cachaça por motivos já descritos anteriormente em função da formação de complexos.
Mo x V	Correlação positiva em todas as amostras avaliadas. A presença concomitante destes elementos deve estar associada a contaminação por parte do material para produção e/ou armazenamento de cachaça antes do processo de envelhecimento.

Fonte: Autor, 2014.

4.5.2 Análise de componentes principais – PCA

A análise exploratória de dados possibilita empregar uma grande quantidade de resultados químicos ou físicos e com uso de ferramentas estatísticas e análise multivariada pode-se inferir sobre similaridades e diferenças entre as amostras. Nesse sentido, a análise de componentes principais (PCA) foi aplicada visando avaliar sobre quais cachaças apresentavam perfil similar ou distinto quando comparadas entre si em função do tipo de madeira na qual foram envelhecidas em função do tempo. Esta avaliação foi realizada apenas com os resultados relativos aos dois ciclos iniciais, em função deste intervalo de tempo apresentar a maioria das variáveis quantificáveis principalmente no que se refere a composição inorgânica.

Inicialmente se avaliou o gráfico de *scores* considerando a relação PC1 x PC2 a qual explicava 43% da variância total do sistema (**Figura 27a**) visando a diferenciação entre as cachaças envelhecidas nas diferentes madeiras. Foi possível a obtenção de quatro grupos, sendo o *grupo 1*: umburana; *grupo 2*: bálsamo e jaboti, *grupo 3*: jatobá e *grupo 4*: timborana, peroba, carvalho, jequitibá e itaúba. Verificou-se, como era esperado, que a maioria das amostras se distribuiu em função de PC1 pois respondia a 26% da variância total do sistema. Contudo, se observou que o *grupo 3* constituído apenas por jatobá tinha uma forte influência de PC2 (17%). Desta forma, se avaliou como seria a separação considerando a relação PC1 (26%) x PC3 (15%), a qual explicava 41% da variância total. Além disto a diferença entre PC2 e PC3 era mínima.

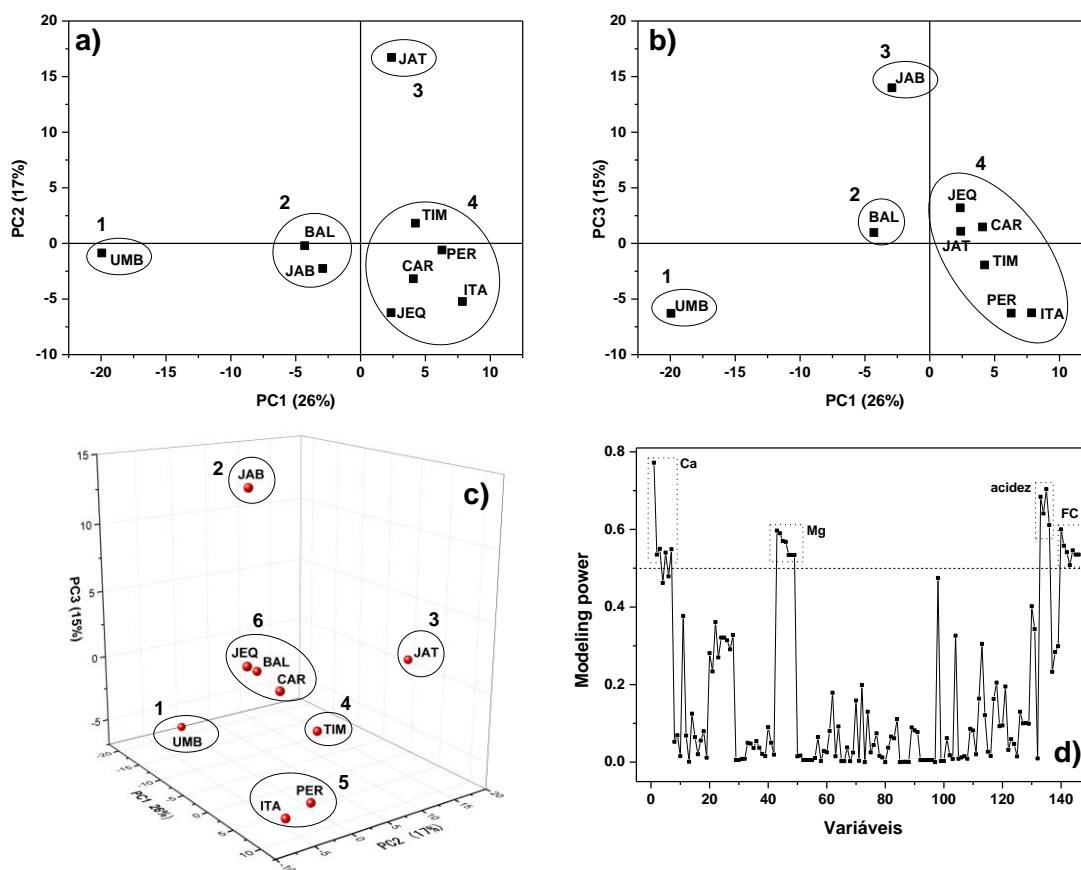
De acordo com a **Figura 27b** se obteve quatro grupos também, sendo: o *grupo 1*: umburana; *grupo 2*: bálsamo, *grupo 3*: jaboti e *grupo 4*: timborana, jatobá, peroba, carvalho, jequitibá e itaúba. Assim, verificou-se que a utilização de PC3 conduzia a separação de bálsamo e jaboti, contudo levava a incorporação de jatobá para o *grupo 4*. Então ficou evidente que a separação de jatobá estava diretamente relacionada a PC2, enquanto que para jaboti com PC3. Assim, foi construído um gráfico de *scores* 3D considerando a relação PC1 x PC2 x PC3 explicando 58% da variância total do sistema.

A partir do gráfico 3D de *scores* da **Figura 27c** foi possível a separação de seis grupos, sendo: *grupo 1*: umburana; *grupo 2*: jaboti; *grupo 3*: jatobá; *grupo 4*: timborana; *grupo 5*: peroba e itaúba e por fim, *grupo 6*: bálsamo, jequitibá e carvalho. Novamente a umburana se manteve separada, indicando ser uma madeira para envelhecer bebidas com características distintas das demais. As variáveis que mais significaram para a separação de umburana em relação às demais foram: cor, acidez, pH e concentração de Mg. Para a

separação de jatobá a variável mais importante foi Mn. Carvalho e jequitibá mantiveram-se sempre no mesmo grupo, indicando semelhança, em função das variáveis aplicadas.

Por fim, foi aplicada a ferramenta estatística *Modeling power* (Figura 27d), visando avaliar quais variáveis apresentavam mais influência no processo de separação entre os grupos, e desta forma, tentar reduzir o número de variáveis na matriz (total de 146 variáveis). Notou-se que as variáveis com maior peso no processo de separação foram as concentrações de Ca, Mg, compostos fenólicos totais (FT) e acidez acética. Contudo, quando se empregava somente estas variáveis, a separação entre os grupos era muito ruim, com exceção da umburana. Diminuindo o peso do *Modeling power* para 0,20 (Figura 27d) e aumentando o número de variáveis, se conseguia uma separação satisfatória. Entretanto notou-se que estariam sendo eliminados apenas 20% das variáveis totais, o que não comprometia o tempo de cálculo do PCA, por exemplo. Então, se decidiu não selecionar variáveis, e usar o conjunto completo.

Figura 27 – a) Gráfico de *scores* para relação PC1 x PC2; b) Gráfico de *scores* para relação PC1 x PC3; c) Gráfico de *scores* em 3D para relação PC1xPC2xPC3 e d) *Modeling power* quanto as variáveis utilizadas para construção dos modelos. Legenda: UMB = umburana, JAB = jaboti; BAL = bálsamo, JAT = jatobá, TIM = timborana, PER = peroba, CAR = carvalho, ITA = itaúba e JEQ = jequitibá.



5 CONCLUSÕES

Após avaliação de diferentes parâmetros para as amostras de cachaças em processo de envelhecimento em nove barris de diferentes madeiras em função do tempo, seguem as principais conclusões deste trabalho.

A acidez acética variou em função do lote de CNE, e aumentou sistematicamente com o tempo de envelhecimento. Com isso foi possível inferir que a bebida foi sofrendo oxidação em função do tempo. Além disso, ácidos orgânicos fracos foram liberados do barril para a bebida. Apenas as cachaças envelhecidas no primeiro ciclo no barril de umburana apresentaram concentração superior ao limite estabelecido pela legislação (150 mg / 100 mL de álcool anidro), sendo, portanto, inviável para comercialização, sem antes uma adequação ou diluição da mesma. O pH das cachaças envelhecidas não apresentou grande variação, contudo (maior parte de 4 a 5), de forma inversa às CNEs tiveram uma maior variação, possivelmente em função de reduzido efeito tamponante, oriundo da matéria orgânica extraídas para as cachaças envelhecidas.

A avaliação espectral na região do UV-Vis relativo a cor das amostras de cachaça mostrou um aumento sistemático da absorvância em função do tempo, indicando liberação gradativa de compostos orgânicos para bebida. O primeiro ciclo de utilização dos barris foi o mais significativo para a liberação de compostos orgânicos. Este fato está associado aos parâmetros como concentração de compostos fenólicos totais e cor das amostras de cachaça. Pelo método de Follin-Ciocalteau (FC) foi verificada alta concentração de compostos fenólicos totais, principalmente nas bebidas envelhecidas em umburana, jatobá e bálsamo, com valores comparáveis a vinho tinto.

Os métodos para determinação de capacidade antioxidante DPPH[•] e ABTS^{•+} apresentaram correlação média com os resultados obtidos por FC, sendo que método do ABTS^{•+} mostrou melhor tendência entre os resultados. Pela análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio foi observado aumento da área integrada para os sinais na região de 6,5 e 8,5 ppm em função do tempo de envelhecimento da bebida, região atribuída a compostos aromáticos.

Os elementos inorgânicos classificados como potencialmente tóxicos (Al, As, Ba, Cd e Pb) apresentaram concentração abaixo do LOD, exceto o cádmio, que foi quantificado nos dois ciclos de utilização dos barris e apresentou valores acima do valor limite preconizado

pela legislação. Nos macroelementos o cálcio esteve presente apenas nas bebidas em processo de envelhecimento nos barris de bálsamo, jequitibá e umburana, nos três primeiros ciclos de uso dos barris. Houve liberação sistemática do elemento em função do tempo de maturação. Para o magnésio foi observado o mesmo perfil, porém apenas nas bebidas envelhecidas em umburana e jequitibá. Sódio, potássio e fósforo apresentaram concentrações mensuráveis nas CNEs, nos dois primeiros ciclos de utilização dos barris, e ainda assim liberaram o elemento da madeira dos barris para a bebida. Destaque, nos microelementos, para o cobre, que apresentou uma redução considerável em função do tempo de envelhecimento. Podendo chegar a 98,8%, a depender da qualidade botânica do barril. Esse fator foi favorável, pois a concentração de cobre na cachaça é limitada pelo MAPA (5 mg L^{-1}).

A análise de correlação mostrou relação positiva entre os compostos provenientes do barril e correlação inversa entre elementos provenientes das madeiras dos barris e o cobre que foi retido pelo barril possibilitando relações de interações ou semelhanças químicas entre as variáveis.

A análise de componentes principais possibilitou separar com mais clareza as bebidas envelhecidas em umburana e jatobá, sendo a acidez acética, pH e o Mg as variáveis que mais contribuíram para a separação das bebidas envelhecidas em umburana e o Mn para as bebidas maturadas em jatobá.

REFERÊNCIAS

- ABRABE - Associação Brasileira de Bebidas, Disponível em: <<http://www.abrabe.org.br/categorias/>> acesso em 30 jan 2014.
- ADAM, T., DUTHIE, E., FELDMANN, J., *Investigations into the use of copper and other metals as indicators for the authenticity of Scotch whiskies*. Journal of the Institute of Brewing, v. 108, p. 459–464. 2002.
- ALCARDE, A. R.; SOUZA, P. A. de; BELLUCO, A. E. de S. *Aspectos da composição química e aceitação sensorial da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de diferentes madeiras*. Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, v. 30, p. 226-232, 2010.
- AMPESE, M. *Análise do uso de diferentes madeiras locais em vinho tinto*. (TCC em tecnologia de viticultura) Instituto Federal do Rio Grande do Sul, Bento Gonçalves, 2011.
- AMPHORA Work Package 8. *Alcohol Policy Scale Measures Across Europe*, 2011.
- ANVISA. *Memória de reunião da reavaliação toxicológica do Endossulfan*. 14 de julho de 2010. <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/7ba12c80474583c08ed1de3fbc4c6735/Mem%C3%B3ria.pdf?MOD=AJPERES>> acesso em 29 set. 2014.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária: Diário Oficial da União, Nº 168, 30 ago. 2013.
- ARTS, M. J.T.J. *A new approach to assess the total antioxidant capacity using the TEAC assay*. Food Chemistry, v. 88, p. 567–570, 2004.
- BARBEIRA, P. J. S.; STRADIOTTO, N. R. *Anodic stripping voltammetric determination of Zn, Pb and Cu traces in whisky samples*. Fresenius J Anal Chem, v. 361, p. 507–509, 1998.
- BRITO, J.O.; GOMES DA SILVA, F. *Apontamentos de aula: Natureza e constituição química da madeira*. Piracicaba. IPEF, 2005
- CALDAS, N. M.; OLIVEIRA, S. R.; GOMES NETO, J. A. *Feasibility of internal standardization in the direct and simultaneous determination of As, Cu and Pb in sugar-cane spirits by graphite furnace atomic absorption spectrometry*. Analytica Chimica Acta. v. 636 p. 1–5. 2009.
- CANAS, S. et al. *Low molecular weight organic compounds of chesnut wood (Castanea sativa L.) and corresponding aged brandies*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, San Diego, v.47, p. 5023-5030, 1999.
- CARADAG, A.; OZCELIK, B.; SANER, S. *Review of Methods to Determine Antioxidant Capacities*. Food Anal. Methods, v. 2, p. 41–60, 2009.
- CARDOSO, D. R.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W.; NASCIMENTO, R. F. *Influência do material do destilador na composição química das aguardentes de cana. parte II*. Química Nova, v. 26, p. 165-169, 2003.
- CARDOSO, D. R.; FREDERIKSEN, A. M.; SILVA, A. A. da; FRANCO, D. W.; SKIBSTED, L. H. *Sugarcane spirit extracts of oak and Brazilian woods: antioxidante capacity and activity*. Eur Food Res Technol, v. 227, p. 1109–1116, 2008.

CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B. *Perfil sensorial e características físico-químicas de aguardentes comerciais brasileiras envelhecidas e sem envelhecer*. Brazilian journal of food technology, Campinas, v. 3, p. 41-50, 2000.

CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G. R. *O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica*. Química Nova, v. 26, p. 913-921, 2003.

CONAMA, Resolução N° 357, DE 17 DE março de 2005, publicada no dou nº 053, de 18 mar. 2005.

CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA – IV Região

<http://www.crq4.org.br/quimica_viva__os_metais_e_a_saude_humana> acesso em 23 fev. 2014.

COZZOLINO, S. M. F. *Biodisponibilidade de Nutrientes*. 4ª ed. Tamboré, Manole, 2012.

D'AGOSTINI, D.; DAUDT, C. E. *Presença de Cádmiio em Mostos e Vinhos*. Ciência Rural, Santa Maria, v. 27, p. 145-149, 1997.

DAVID, J. M. et al. *Métodos para determinação de atividade antioxidante in vitro em substratos orgânicos*. Química Nova, v. 33, p. 2202-2210, 2010.

DECRETO N° 6.871, DE 4 JUN. 2009. *Dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas*.

DEMATTE, J. L. L. *Racionalização do uso de fertilizantes e corretivos na cultura da cana-de-açúcar: uma importante alternativa de redução de custo agrícola*. Informações Agronômicas. n. 127, set. 2009.

DESSUYA, M. B.; VALE, M. G. R.; WELZ, B.; BORGESA, A. R.; SILVA, M. M.; MARTELLI, P. B. *Determination of Cadmium and Lead in Beverages after Leaching from Pewter cups using Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*. Talanta, v.85, p. 681–686, 2011.

DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO. N° 168, 30 ago. 2013

<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/8100bb8040eac2e8b590b79cca79f4cf/RDC+n%C2%BA+42_2013_final.pdf?MOD=AJPERES> acesso em 07 out. 2014.

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, p. 46-51, 2002.

DUGO, G.; PERA, L.L.; TURCO, V.L.; BELLA, G.D.; SALVO, F.; *Determination of Ni(II) in beverages without any simple pretreatment by adsorptive stripping chronopotentiometry (AdSCP)*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 52, p.1829–1834, 2004.

ESTANHOS MARGUEL < <http://www.estanhosmarguel.com.br/Produtos/aperitivo.htm>> acesso em: 17 nov. 2014.

FARBER, L. *Estatística aplicada*. Ed. Pearson, 4ª ed., São Paulo, 2010.

FEITOSA, P.C.L. *A cachaça como identidade cultural*. 2005.55p. Monografia (Especialista em Turismo Cultural e Lazer) Universidade de Brasília. Centro de Excelência em Turismo. Brasília, 2005.

FERNANDES A. P.; SANTOS, M C.; LEMOS, S. H.; FERREIRA, M. M. C.; NOGUEIRA A. R. A. NÓBREGA, J. A. *Pattern recognition applied to mineral characterization of Brazilian coffees and sugar-cane spirits*. *Espectrochimica Acta Part B*. p. 717 – 724, 2005.

FERNANDES, I. da C.; FAUSTO, M. A.; BEZERRA, O. M. de P. A.; QUINTAES, K. D. *Níveis de contaminantes inorgânicos em cachaças da região do quadrilátero ferrífero armazenadas em copos in natura de esteatito (pedra-sabão)*. *Química Nova*, v. 36, p. 1360-1365, 2013.

GARCIA, E.M.; CABRERA, C.; SANCHEZ, J.; LORENZO, M.L.; LOPEZ, M. C. *Chromium Levels in Potable Water, Fruit Juices and soft Drinks: Influence on Dietary Intake*. *The Science of the Total Environment*, v. 241, p. 143-150, 1999.

GIL-CHÁVEZ, G.J.; VILLA, J.A.; AYALA-ZAVALA, F.J.; HEREDIA, J.B.; SEPULVEDA, D.; YAHIA, E.M.; GONZÁLEZ-AGUILAR, G.A. *Technologies for extraction and production of bioactive compounds to be used as nutraceuticals and food ingredients: an overview*. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v.12, p.5-23, 2013.

GINÉ, M.F. *Espectrometria de Emissão Atômica Plasma Acoplado Indutivamente ICP-AES*. Piracicaba – SP, 1998.

GREEN, A.M.; CLARK, A.C.; SCOLLARY, G.R., *Determination of free and total copper and lead in wine by stripping potentiometry*. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v. 358, p. 711–717, 1997.

GURKAN, R.; AKSOY, U.; ULUSOY, H. I.; AKCAY, M. *Determination of Low Levels of Molybdenum (VI) in Food Samples and Beverages by Cloud Point Extraction Coupled with flame Atomic Absorption Spectrometry*. *Journal of Food Composition and Analysis*. v. 32, p. 74–82, 2013.

IBANEZ, J. G.; CARREON-ALVAREZ, A.; BARCENA-SOTO, M.; CASILLAS, N. *Metals in alcoholic beverages: A review of sources, effects, concentrations, removal, speciation, and analysis*. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 21, p. 672– 683, 2008.

IPAC - Instituto Português de Acreditação. Guia para a acreditação de laboratórios químicos. De 08.05.2011. Disponível em <<http://www.ipac.pt/docs/publicdocs/regras/OGC002.pdf>> acesso 10 maio 2014.

ISIQUE, W. D.; CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B. *Efeito do envelhecimento nos teores de enxofre presentes em amostras de cachaças destiladas em alambiques de cobre e de aço inoxidável*. *Alim. Nutri*. v. 12, 33-44, 2001.

LAZZERINI F. T.; BONOTTO D. M. *O silício em águas subterrâneas do Brasil*. *Ciência e Natura*, Santa Maria, v. 36 p. 159–168, 2014.

LEAL, M. C.; PINHEIRO, P. C.; ARAUJO D. A. de. *Origem, produção e composição química da cachaça*. *Química e Sociedade*, 2003.

- LIMA, A. R. B. de, *Estudo comparativo de métodos para determinação da capacidade antioxidante em bebidas empregando aminas aromáticas como sondas espectrofotométricas*. (TCC em Química), Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2014.
- LIMA, A. de J. B.; CARDOSO, M. das G.; GUERREIRO, M. C.; PIMENTEL, F. A. *Emprego do carvão ativado para remoção de cobre em cachaça*. Quim. Nova, v. 29, p. 247-250, 2006.
- LIMA, A. de J. B.; CARDOSO, M. das G.; GUIMARÃES, L. G. de L.; LIMA, J. M. de; NELSON, D. L. *Efeito de Substâncias Empregadas para Remoção de Cobre Sobre o Teor de Compostos Secundários da Cachaça*. Minas Gerais. Quim. Nova, v. 32, p. 845-848, 2009.
- MAGALHÃES, L.M.; SANTOS, M.; SEGUNDO, M.A.; REIS, S.; LIMA, J.L.F.C. *Flow injection based methods for fast screening of antioxidant capacity*. Talanta, v. 77, p. 1559-1566, 2009.
- MAJORS, R. E. *Sample preparation in Analytical Chemistry; handbook of instrumental techniques for Analytical Chemistry*. New Jersey: Prentice Hall, p. 995, 1997.
- MANDIWANA, K. L.; PANICHEV, N.; PANICHEVA, S. *Determination of Chromium(VI) in Black, Green and Herbal Teas*. Food Chemistry, v. 129 p. 1839–1843, 2011.
- MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Decreto nº 4851 de 02/11/2003, Diário Oficial da União, Brasília, acesso em 03 out. 2014.
- MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; Instrução normativa nº 13 de 29/6/2005, Diário Oficial da União, Brasília, 30/6/2005, Seção 1, acesso em 03 out. 2014.
- MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa MAPA nº 15, de 31.03.2011 – DOU, 1 de 01.04.2011. < http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/in-mapa_015-11.pdf> Acesso em 10 out. 2014.
- MARINHO, A. V.; RODRIGUES, J. P. M.; SIQUEIRA, M. I. D. *Avaliação da Acidez Volátil, Teor Alcoólico e de Cobre em Cachaças Artesanais*. Goiânia, v. 36, p. 75-93, 2009.
- MASSON, G.; MOUTONET, M.; PUECH, J-L. *Ellagitannins content of oak wood as a function of species and of sampling position in the tree*. American Journal of Enology and Viticulture, Davis, v. 46, p. 262-268, 1995.
- MAYER, H.; MARCONI, O.; FLORIDI, S.; MONTANARI, L.; FANTOZZI, P., *Determination of Cu(II) in beer by derivative potentiometric stripping analysis*. Journal of the Institute of Brewing, v. 109, p. 332–336, 2003.
- MACHAT, J.; OTRUBA, V.; KANICKY, V. *Spectral and non-spectral interferences in the determination of selenium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom., 2002.
- MDIC, Ministério de Desenvolvimento, Indústria e Comércio – Aliceweb NCM 2208.40.00, 2014.

- MENA, C.; CABRERA, C.; LORENZO, M.L. e LOPEZ, M.C. *Cadmium Levels in Wine, Beer and Other Alcoholic Beverages: Possible Sources of Contamination*. University of Granada. *The Science of the Total Environment*, v.181, p. 201-208, 1996.
- 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*. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 26, p. 772-778, 2006.
- MIRANDA, M. B.; MARTINS, N. G. S.; BELLUCO, A. E. de S.; HORII, J.; ALCARDE, A. R. *Perfil físico-químico de aguardente durante envelhecimento em tonéis de carvalho*. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 28 p. 84-89, 2008.
- MIRANDA, M. B.; MARTINS, N. G. S.; BELLUCO, A. E. de S.; HORII, J.; ALCARDE, A. R. *Qualidade química de cachaças e de aguardentes brasileiras*. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* Campinas, v. 27, p. 897-901, 2007
- MIRETZKYA, P.; CIRELLI, A. F. *Cr(VI) and Cr(III) Removal from Aqueous Solution by Raw and Modified Lignocellulosic Materials: A Review*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 180, p. 1–19, 2010.
- MORI, F. A. et al. *Use of wood of Eucalyptus sp and native in the storage of the sugar cane spirit*. *Ciênc. Tecn. Aliment.*, v. 23, n. 3, p. 396-400, 2003.
- MOSEDALE, J. R.; PUECH, J. L. *Wood maturation of distilled beverages*. *Trends Food Sci. Technol.*, v. 9, p. 95-101, 1998.
- MS, Ministério da Saúde, Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011.
- NASCIMENTO, R. F.; CARDOSO, D.R.; LIMA NETO, B. S.; FRANCO, D.W. e FARIA, J. B. *Influência do material do alambique na composição química das aguardentes de cana-de-açúcar*. *Química Nova*, v. 21, 1998.
- NASCIMENTO, R. F.; BEZERRA, C. W. B.; FURUYA S. M. B., *Mineral profile of Brazilian cachaças and other international spirits*, *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 12, p. 17–25, 1999.
- NASSIF, D. de B. *Atividade antioxidantes e compostos fenólicos em refrigerantes de cola e guaraná*. (TCC em Eng. de Alimentos) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- NEVES, E. A.; OLIVEIRA, A.; FERNANDES, A. P.; NÓBREGA, J. A. *Simple and efficient elimination of copper(II) in sugar-cane spirits*. *Food Chemistry*, v. 101, p. 33–36, 2007.
- NISHIMURA, K.; MATSUYAMA. R. *Maturation and maturation chemistry*. The science and technology of whiskies. New York: Longman Scientific & Technical, p. 235-263, 1989.
- NOGUEIRA, A. R.; MORAES, D. P.; FLORES; KRUG, F. J.; KNAPP, G.; NÓBREGA, J. de A.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F. *Decomposições assistidas por radiação microondas*.

Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. Piracicaba: Edição do Autor, p. 276-325, 2008.

ODELLO, L.; BRACESCHI, G. P.; SEIXAS, F. R. F.; SILVA, A. A. da; GALINARO, C. A.; FRANCO, D. W. *Avaliação sensorial de cachaça.* *Quim. Nova*, v. 32, p. 1839-1844, 2009.

OLIVEIRA, A. M. L. *O processo de produção da cachaça artesanal e sua importância comercial.* (Monografia para especialista em Microbiologia) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

OLIVEIRA, R. F. de. *Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de As, Cd, Ni e Pb em batata e em mandioca produzidas em regiões mineiras empregando espectrometria de absorção atômica em forno de grafite.* Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

ORLANDO, R. M.; CORDEIRO, D.; MATHIAS, A. E. B.; REZENDE, K. R.; GIL, E. de S. *Pré-Tratamento de Amostras.* 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.).* *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 28, p. 193-199, 2008.

PEIXOTO, E. M. A. *Vanádio.* *Química Nova na Escola*, n. 24, 2006.

POHL, P., 2007a. *Fractionation analysis of metals in dietary samples using ion-exchange and adsorbing resins.* *Trends in Analytical Chemistry*, v. 26, p. 713–726, 2007.

POHL, P., 2007b. *What do metals tell us about wine?* *Trends in Analytical Chemistry*, v. 26, p. 941–949, 2007.

PORTARIA Nº 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011. <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html> Acesso em 03 out. 2014.

PORTARIA Nº 518/GM; Em 25 de março de 2004. Disponível em: <<http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm>> acesso em 04 mar. 2014.

PRIOR, R. L.; WU, X.; SCHAICH, K. *Standardized Methods for Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements.* *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.53, p. 4290-4302, 2005.

QUADROS, Daiane P.C. de; BORGES, Daniel L.G. *A novel extraction-based procedure for the determination of trace elements in estuarine sediment samples by ICP-MS.* *Microchemical Journal*. S0026-265X(14)00074-5. 2014.

RADZIUK, B. THOMASSEN Y. *Chemical Modification and Spectral Interferences in Selenium Determination Using Zeeman-effect Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry.* *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 7, 1992.

RAPOSO JR, J. L.; OLIVEIRA, A. P. de; JONES, B. T.; GOMES NETO, J. A. *Internal Standardization Combined with Dilute-and-Shoot Preparation of Distilled Alcoholic Beverages for Cu Determination by High-Resolution Continuum Source flame Atomic Absorption Spectrometry*. *Talanta*, v. 92, p. 53–57, 1012.

ROGINSKY, V.; LISSI, E.A. *Review of methods to determine chain-breaking antioxidant activity in food*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 92, p. 235–254, 2005

RUDEL, H. *Case Study: Bioavailability of Tin and Tin Compounds*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 56, p. 180–189, 2003.

SAVICA, V.; CALO, L. A.; MONARDO, P.; D. SANTORO; MALLAMACE, A.; MURACA, U.; BELLINGHIERI, G. *Salivary Phosphorus and Phosphate Content of Beverages: Implications for the treatment of Uremic Hyperphosphatemia*. *Journal of Renal Nutrition*, v. 19, p. 69–72, 2009.

SAXED, K.; THOMASSEN, Y. *Spectral interferences from phosphate matrices in the Determination of arsenic, antimony, selenium and Tellurium by electrothermal atomic absorption Spectrometry*. *Analytica Chimica Acta*, 1981.

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*, v. 35, v. 7, p. 1412-1416, 2012.

SHARMA, O. P.; BHAT, T. K. *DPPH antioxidant assay revisited*. *Food Chemistry*, v. 113, p. 1201-1205, 2009.

SICOBÉ - Sistema de Produção de Bebidas. Disponível em:

<<http://www.receita.fazenda.gov.br/pessoajuridica/bebidas/SistContrProdSicobe.htm>> acesso 10 nov. 2014.

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*, v. 35, p. 563-566, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 6ª edição. Rio de Janeiro, LTC, 2000.

SÍNTESE DA LEGISLAÇÃO DA UNIÃO EUROPEIA

<http://europa.eu/legislation_summaries/food_safety/contamination_environmental_factors/121290_pt.htm> acesso em 23 de fev. 2014.

SOUZA, L. M.; FERREIRA, K. S.; PASSONI, L. C. *Teores de Minerais em Cachaças Produzidas na Região Norte do Estado do Rio de Janeiro*. *Alim. Nutr.*, Araraquara, v. 21, p. 625-631, 2010.

SPAZIANI, M.; OLIVEIRA, P. V. de; CADORE, S.; OLIVEIRA, E. de. *Determinação de alguns constituintes inorgânicos em amostras de vinhos por espectrometria atômica: ICP OES e ETAAS*, *Analytica*, n. 20, p. 48-54, 2006.

- SUÁREZ-LUQUE, S.; MATO, I.; HUIDOBRO, J. F.; SIMAL-LOZANO, J. *Rapid capillary zone electrophoresis method for the determination of metal cations in beverages*. *Talanta*, v. 68, p. 143–1147, 2006.
- TAYLOR, A.; BRANCH, S.; DAY, M. P.; PATRIARCA, M.; WHITE, M. *atomic spectrometry update, clinical and biological materials, foods and beverages*. *Journal. Anal. at. Spectrom*, v. 23, p. 595–646, 2008.
- TOLA, M. D.; MARINO, M.; AMODEO, R.; TABACCO, F.; CASALE, R.; PORTARO, L.; BORGHINI, R.; CRISTAUDO, A.; MANNA, F.; ROSSI, A.; DE PITÀ, O.; CARDELLI, P.; PICARELLI, A. *Immunological Characterization of the Allergic Contact Mucositis Related to the Ingestion of Nickel-Rich Foods*. *Immunobiology*, n. 219 p. 522–530, 2014.
- TOLEDO, J. F. A.; FARIA, J. B. *Teores de dimetilssulfeto estimados pelo método Ni-Raney e aceitabilidade de amostras de cachaça*. *Alimentos e Nutrição*, v. 15, n.1, p. 51-54, 2004.
- VASCONCELOS, S. M. L. et al. *Espécies reativas de oxigênio e de nitrogênio, antioxidantes e marcadores de dano oxidativo em sangue humano: principais métodos analíticos para sua determinação*. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1323-1338, 2007.
- VARGAS, P. N.; HOELZEL, S. C.; ROSA, C. S. *Determinação do teor de polifenóis totais e atividade antioxidante em sucos de uva comerciais*. *Alimentos e Nutrição*, Araraquara, v. 19, n.1, p. 11 - 15, 2008.
- VARJU, M. *Determination of iron, copper, calcium, magnesium, and sodium in Hungarian alcoholic beverages by atomic absorption spectroscopy*. *Zeitschrift fuer Lebensmittel-Untersuchung und –Forschung*, v. 148, p. 268–274, 1972.
- VENTURINI FILHO, W. G.; NOGUEIRA, A. M. P. *Aguardentes e Cachaça*. Botucatu, 2013.
- VICENTE, C. D. *Determinação de Compostos Fenólicos, Capacidade Antioxidante, Congêneres, Contaminantes e Carbamato de Etila em Cachaças Envelhecidas em Barris de Diferentes Madeiras*. (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2011.
- VIVAS, N. *Manuel de Tonellerie*. Paris: Editions Féret, 1998.
- YAO T.; SATOMURA M.; NAKAHARA T. *Simultaneous determination of sulfite and phosphate in wine by means of immobilized enzyme reactions and amperometric detection in a flow-injection system*. *Talanta*, v. 41, p. 2113-2119, 1994
- ZACARONI, L. M.; CARDOSO, M. das G.; SACZK, A. A.; SANTIAGO, W. D.; ANJOS, J. P. dos; MASSON, J.; DUARTE, F. C.; NELSON, D. L. *Caracterização e quantificação de contaminantes em aguardentes de cana*. *Química Nova*, v.34, p. 320-324, 2011.
- ZENG, G.; LIANG, J.; GUO, S.; SHI, L.; XIANG, L.; LI, X.; DU, C. *Spatial Analysis of Human Health Risk Associated with Ingesting Manganese in Huangxing Town, Middle China*. *Chemosphere*, v. 77, p. 368–375, 2009.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Tabelas para as determinações de: Acidez acética, pH, λ_{MAX} , Fenólicos Totais e RMN.

Tabela 1 – Acidez acética das cachaças em processo de envelhecimento nos barris de nove diferentes madeiras.

Ciclo/ mês	Madeiras									
	CNE	Bálsamo	Carvalho	Jaboti	Peroba	Jatobá	Jequitibá	Itaúba	Timborana	Umburana
Ciclo 1										
1.3	58,3	119,4	69,5	66,1	80,8	105,3	84,5	63,3	81,5	199,1
1.6	56,7	118,7	69,9	68,9	82,2	104,2	86,2	65,6	79,3	196,6
1.9	57,0	118,7	70,0	70,6	85,7	109,8	98,3	65,1	81,3	201,0
1.12	53,7	121,4	70,5	72,7	93,0	110,8	95,8	63,3	81,3	182,0
Ciclo 2										
2.3	101,1	122,1	106,4	103,8	95,0	122,8	106,5	108,1	113,0	128,8
2.6	99,8	124,6	109,2	103,9	96,0	120,1	109,4	108,0	115,1	131,5
2.12	99,1	130,5	111,5	103,4	95,9	116,2	118,1	105,9	114,4	132,7
Ciclo 3										
3.3	49,9	40,7	43,1	36,0	37,0	53,2	39,1	32,2	39,3	61,5
3.6	54,0	37,0	49,4	36,1	32,6	55,3	41,4	31,6	40,0	69,3
3.12	63,7	41,5	57,3	46,2	39,5	70,6	50,3	40,1	47,6	79,5
Ciclo 4										
4.3	54,1	53,6	55,3	54,8	59,0	67,9	65,5	54,0	59,0	78,8
4.6	64,4	45,7	66,3	64,8	66,8	86,1	79,4	65,5	66,5	92,8
4.12	99,8	65,2	97,1	91,4	96,6	138,8	123,1	80,6	82,9	117,0
Ciclo 5										
5.3	71,5	63,3	69,3	77,4	62,4	73,0	76,2	77,2	61,5	71,1
5.6	85,6	70,5	82,2	89,3	69,9	95,0	87,6	83,5	66,9	90,9
5.12	104,5	68,7	89,5	90,0	76,4	130,7	99,1	74,2	88,5	102,2

Fonte: Autor, 2014.

Tabela 2 – pH das cachaças em processo de envelhecimento nos barris de nove diferentes madeiras.

Ciclo/ mês	Madeiras									
	CNE	Bálsamo	Carvalho	Jaboti	Peroba	Jatobá	Jequitibá	Itaúba	Timborana	Umburana
Ciclo 1										
1.3	4,02	4,29	4,32	4,05	4,91	4,25	4,22	4,16	4,13	4,67
1.6	4,04	4,35	4,37	4,08	5,03	4,37	4,29	4,30	4,22	4,72
1.9	4,07	4,36	4,33	4,10	5,05	4,38	4,31	4,39	4,27	4,76
1.12	4,09	4,42	4,39	4,15	5,11	4,41	4,39	4,44	4,32	4,80
Ciclo 2										
2.3	4,12	4,27	4,43	4,11	4,45	4,48	4,62	4,24	4,24	4,81
2.6	4,15	4,35	4,58	4,24	4,64	4,49	4,44	4,28	4,34	4,90
2.12	4,25	3,82	4,23	4,30	5,27	4,30	4,40	4,30	4,30	4,31
Ciclo 3										
3.3	4,40	4,29	4,31	4,06	4,69	4,16	4,31	4,27	4,42	4,80
3.6	4,65	4,34	4,35	3,96	4,78	4,27	4,46	4,25	4,36	4,83
3.12	4,90	4,37	4,33	4,00	4,89	4,27	4,41	4,32	4,43	4,81
Ciclo 4										
4.3	4,35	4,29	4,36	4,11	4,53	4,23	4,36	4,24	4,28	4,69
4.6	4,50	4,31	4,33	4,09	4,58	4,25	4,44	4,24	4,31	4,73
4.12	4,42	4,14	4,08	3,78	4,50	4,02	4,07	4,05	4,10	4,54
Ciclo 5										
5.3	4,30	3,81	4,28	3,87	4,35	3,84	4,34	3,87	4,08	4,72
5.6	4,10	3,63	4,14	3,68	4,29	3,96	4,11	3,73	3,86	4,61
5.12	3,62	3,99	4,09	3,58	4,40	3,87	4,01	3,67	3,91	4,57

Fonte: Autor, 2014.

Tabela 3 – Absorvância no $\lambda_{\text{máx}}$ nas bebidas em processo de envelhecimento nos barris de nove diferentes madeiras.

Ciclo/ mês	Madeiras								
	Bálsamo	Carvalho	Jaboti	Peroba	Jatobá	Jequitibá	Itaúba	Timborana	Umburana
	$\lambda = 412 \text{ nm}$	$\lambda = 297 \text{ nm}$	$\lambda = 281 \text{ nm}$	$\lambda = 404 \text{ nm}$	$\lambda = 465 \text{ nm}$	$\lambda = 386 \text{ nm}$	$\lambda = 289 \text{ nm}$	$\lambda = 403 \text{ nm}$	$\lambda = 394 \text{ nm}$
CNE1	0,01	0,33	0,73	0,01	0,00	0,02	0,55	0,01	0,01
1.3	2,40	1,39	1,35	1,80	1,64	1,67	1,33	1,32	1,97
1.6	2,35	1,70	1,34	1,50	1,09	1,10	1,36	0,75	1,63
1.9	2,31	1,72	1,50	2,05	2,93	1,92	1,68	2,12	2,05
1.12	2,42	1,87	1,67	2,17	3,09	2,02	1,86	2,22	2,14
CNE2	0,02	0,38	0,79	0,02	0,01	0,03	0,61	0,02	0,03
2.3	1,94	0,93	0,84	0,71	1,94	0,17	0,77	0,37	0,77
2.6	2,18	1,56	1,09	0,94	0,48	0,29	1,03	0,57	1,10
2.12	2,23	1,98	1,32	1,27	0,70	0,38	1,99	0,96	1,47
CNE3	0,01	0,45	0,72	0,01	0,00	0,02	0,61	0,01	0,01
3.3	1,46	1,07	0,72	0,36	0,10	0,13	0,61	0,17	0,53
3.6	1,54	1,11	1,07	0,46	0,17	0,20	0,80	1,14	0,65
3.12	1,55	1,24	0,85	0,73	0,32	0,34	1,00	0,47	0,88
CNE4	0,00	0,17	0,48	0,00	0,46	0,00	0,33	0,00	0,00
4.3	0,86	0,83	0,61	0,24	0,07	0,12	0,56	0,15	0,32
4.6	1,05	1,24	0,67	0,33	0,10	0,19	0,65	0,21	0,42
4.12	1,21	1,47	0,84	0,53	0,21	0,32	0,90	0,36	0,58
CNE5	0,00	0,19	0,35	0,00	0,00	0,00	0,28	0,00	0,00
5.3	0,47	0,65	0,43	0,17	0,10	0,10	0,46	0,12	0,18
5.6	0,66	0,93	0,49	0,24	0,23	0,12	0,66	0,20	0,27
5.12	0,78	1,21	0,66	0,42	0,29	0,10	1,02	0,36	0,45

Fonte: Autor, 2014.

Tabela 4 – Fenólicos Totais nas amostras de cachaça em processo de envelhecimento pelo método de Folin-Ciocalteu.

Ciclo/ Mês	Madeiras								
	Bálsamo	Carvalho	Jaboti	Peroba	Jatobá	Jequitibá	Itaúba	Timborana	Umburana
CNE1	3,00 ± 0,10	3,00 ± 0,10	3,00 ± 0,10	3,00 ± 0,10	3,00 ± 0,10	3,00 ± 0,10	3,00 ± 0,10	3,00 ± 0,10	3,00 ± 0,10
1.3	651,37 ± 1,07	17,52 ± 0,10	14,07 ± 0,10	208,49 ± 0,46	488,81 ± 1,07	92,79 ± 0,10	15,53 ± 0,23	152,75 ± 0,46	1357,49 ± 1,34
1.6	653,23 ± 1,07	25,30 ± 0,10	15,31 ± 0,10	199,66 ± 0,10	388,79 ± 0,54	70,80 ± 0,10	20,87 ± 0,23	113,42 ± 0,27	1043,98 ± 1,34
1.9	786,38 ± 1,07	31,10 ± 0,10	21,89 ± 0,07	294,41 ± 0,10	707,73 ± 0,10	119,65 ± 0,10	24,59 ± 0,10	283,27 ± 0,10	1564,18 ± 3,55
1.12	1170,93 ± 4,83	35,05 ± 0,10	25,18 ± 0,10	298,13 ± 0,93	641,77 ± 0,10	159,51 ± 0,10	38,44 ± 0,10	322,75 ± 0,10	1560,31 ± 0,10
CNE2	2,19 ± 0,10	2,19 ± 0,10	2,19 ± 0,10	2,19 ± 0,10	2,19 ± 0,10	2,19 ± 0,10	2,19 ± 0,10	2,19 ± 0,10	2,19 ± 0,10
2.3	324,66 ± 0,10	15,66 ± 0,10	5,56 ± 0,10	89,28 ± 0,35	184,07 ± 0,94	15,71 ± 0,11	4,49 ± 0,10	67,44 ± 0,10	607,70 ± 0,10
2.6	456,28 ± 1,06	25,20 ± 0,11	10,56 ± 0,23	127,34 ± 0,35	246,31 ± 0,10	30,25 ± 0,09	10,10 ± 0,09	102,44 ± 0,47	711,77 ± 0,10
2.12	512,20 ± 0,71	45,97 ± 0,10	16,27 ± 0,10	154,99 ± 0,31	328,54 ± 0,35	45,10 ± 0,09	32,96 ± 0,10	145,70 ± 0,47	827,68 ± 1,41
CNE3	5,80 ± 0,10	5,80 ± 0,10	5,80 ± 0,10	5,80 ± 0,11	5,80 ± 0,10	5,80 ± 0,10	5,80 ± 0,10	5,80 ± 0,10	5,80 ± 0,10
3.3	253,36 ± 0,78	26,77 ± 0,34	10,57 ± 0,07	41,90 ± 0,15	84,99 ± 0,25	20,04 ± 0,10	9,18 ± 0,07	51,80 ± 0,07	304,60 ± 0,59
3.6	321,17 ± 0,88	30,28 ± 0,07	19,07 ± 0,07	62,07 ± 0,26	122,53 ± 0,25	30,66 ± 0,07	12,43 ± 0,10	74,20 ± 0,10	347,55 ± 0,10
3.12	343,83 ± 0,59	41,61 ± 0,10	13,41 ± 0,07	83,72 ± 0,10	161,35 ± 0,25	40,85 ± 0,10	16,49 ± 0,10	91,33 ± 0,10	408,44 ± 0,88
CNE4	1,42 ± 0,10	1,42 ± 0,10	1,42 ± 0,10	1,42 ± 0,10	1,42 ± 0,10	1,42 ± 0,10	1,42 ± 0,10	1,42 ± 0,10	1,42 ± 0,10
4.3	112,59 ± 0,10	15,96 ± 0,10	4,28 ± 0,10	29,27 ± 0,10	51,45 ± 0,07	13,56 ± 0,07	5,60 ± 0,07	37,10 ± 0,10	156,03 ± 0,10
4.6	155,70 ± 0,29	25,54 ± 0,10	5,93 ± 0,07	44,27 ± 0,11	67,65 ± 0,10	20,07 ± 0,10	7,18 ± 0,07	50,33 ± 0,07	188,52 ± 0,29
4.12	182,64 ± 0,10	36,32 ± 0,07	10,00 ± 0,10	57,00 ± 0,10	93,81 ± 0,10	33,87 ± 0,10	12,07 ± 0,07	73,95 ± 0,07	222,68 ± 0,43
CNE5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5.3	79,97 ± 0,34	14,89 ± 0,10	6,54 ± 0,04	23,34 ± 0,11	69,15 ± 0,23	14,55 ± 0,09	7,27 ± 0,04	30,51 ± 0,26	125,73 ± 0,11
5.6	119,35 ± 0,29	24,66 ± 0,09	7,69 ± 0,04	37,28 ± 0,10	104,90 ± 0,10	25,35 ± 0,10	10,10 ± 0,10	49,46 ± 0,09	159,71 ± 0,29
5.12	173,66 ± 0,34	42,73 ± 0,10	10,91 ± 0,07	54,67 ± 0,11	134,37 ± 0,10	43,17 ± 0,10	15,35 ± 0,04	86,93 ± 0,10	208,82 ± 0,11

Fonte: Autor, 2014.

Tabela 5 – Área integrada do espectro de RMN ¹H entre 6,6 e 8,0 ppm das cachaças do primeiro ciclo, após 12 meses de envelhecimento.

Ciclo/ mês	Área integrada (6,5 a 8,5 ppm)								
	Bálsamo	Carvalho	Jaboti	Itaúba	Jatobá	Peroba	Jequitibá	Timborana	Umburana
1.3	85	142	22	606	219	156	28	74	1023
1.6	646	312	86	745	605	233	351	253	932
1.12	755	386	129	1094	756	345	473	287	1035
1.12*	1496	362	392	1898	444	270	390	609	1394

* empregando DMSO-d₆ como solvente.

Fonte: Autor, 2014.

APÊNDICE B – Tabelas dos elementos inorgânicos quantificados.

Tabela 1 - Concentração de Ca (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças em processo de envelhecimento para os três ciclos iniciais. Para o quarto e quinto ciclo a concentração foi menor que o LOD. N = 3.

Ciclo/ mês	Madeira		
	Bálsamo	Jequitibá	Umburana
CNE1	< LOD	< LOD	< LOD
1.3	9,52 ± 0,47	8,79 ± 0,38	21,9 ± 2,2
1.6	15,4 ± 0,1	10,3 ± 0,7	17,4 ± 0,4
1.9	18,3 ± 0,1	17,4 ± 0,5	24,3 ± 0,8
1.12	26,1 ± 0,9	22,8 ± 1,5	27,7 ± 0,3
CNE2	< LOD	< LOD	< LOD
2.3	7,98 ± 1,04	5,10 ± 0,52	9,06 ± 0,22
2.6	9,32 ± 1,38	7,02 ± 0,157	9,69 ± 0,96
2.12	14,9 ± 0,1	10,9 ± 0,6	17,8 ± 0,7
CNE3	1,21 ± 0,54	1,21 ± 0,54	1,21 ± 0,54
3.3	1,46 ± 0,28	< LOD	< LOD
3.6	2,94 ± 0,68	< LOD	< LOD
3.12	6,24 ± 1,24	< LOD	< LOD

LOD = 0,01 mg L^{-1}

Fonte: Autor, 2014.

Tabela 2 - Concentração de K (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças em processo de envelhecimento para os dois ciclos iniciais. Para o terceiro, quarto e quinto ciclo a concentração foi menor que o LOD. N = 3.

Ciclo/ mês	Madeira								
	Bálsamo	Carvalho	Jaboti	Peroba	Jatobá	Jequitibá	Itaúba	Timborana	Umburana
CNE1	7,39 ± 0,01	7,39 ± 0,01	7,39 ± 0,01	7,39 ± 0,01	7,39 ± 0,01	7,39 ± 0,01	7,39 ± 0,01	7,39 ± 0,01	7,39 ± 0,01
1.3	12,09 ± 0,05	12,1 ± 0,5	16,7 ± 0,6	16,1 ± 0,7	17,8 ± 0,1	53,3 ± 1,3	8,11 ± 0,11	10,9 ± 0,1	22,6 ± 0,2
1.6	11,2 ± 0,6	13,01 ± 0,6	19,0 ± 0,3	13,13 ± 0,02	17,4 ± 0,5	43,8 ± 0,2	8,69 ± 0,16	11,46 ± 0,03	19,79 ± 0,02
1.9	13,03 ± 0,06	14,0 ± 0,2	27,9 ± 0,2	15,5 ± 0,4	24,07 ± 0,06	82,1 ± 0,2	9,77 ± 0,21	15,4 ± 0,2	25,5 ± 3,8
1.12	14,24 ± 0,06	15,5 ± 0,5	35,3 ± 0,3	15,8 ± 0,3	25,7 ± 0,4	99,3 ± 2,6	10,3 ± 0,3	16,9 ± 0,5	27,8 ± 1,4
CNE2	7,31 ± 0,04	7,31 ± 0,04	7,31 ± 0,04	7,31 ± 0,04	7,31 ± 0,04	7,31 ± 0,04	7,31 ± 0,04	7,31 ± 0,04	7,31 ± 0,04
2.3	9,62 ± 0,22	10,53 ± 0,09	12,0 ± 0,2	10,8 ± 0,1	13,6 ± 0,2	20,8 ± 0,6	8,25 ± 0,18	9,49 ± 0,28	14,6 ± 0,2
2.6	10,42 ± 0,07	11,60 ± 0,12	14,92 ± 0,02	11,8 ± 0,3	14,9 ± 0,7	26,2 ± 0,1	8,42 ± 0,26	11,6 ± 0,7	15,95 ± 0,06
2.12	11,05 ± 0,25	13,1 ± 0,1	20,24 ± 0,03	13,3 ± 0,2	18,3 ± 0,2	33,1 ± 0,2	9,30 ± 0,15	13,19 ± 0,06	17,67 ± 0,05

LOD = 0,36 mg L^{-1}

Fonte: Autor, 2014.

Tabela 3 - Concentração de Mg (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças em processo de envelhecimento para os dois ciclos iniciais. Para o terceiro, quarto e quinto a concentração foi menor que o LOD. N = 3.

Ciclo / mês	Madeira	
	Jequitibá	Umburana
CNE1	< LOD	< LOD
1.3	$4,39 \pm 0,24$	$21,9 \pm 0,7$
1.6	$2,80 \pm 0,04$	$17,8 \pm 0,4$
1.9	$10,3 \pm 0,02$	$22,7 \pm 1,0$
1.12	$13,8 \pm 0,55$	$29,9 \pm 1,3$
CNE2	< LOD	< LOD
2.3	< LOD	$6,93 \pm 0,09$
2.6	< LOD	$8,89 \pm 0,32$
2.12	< LOD	$14,0 \pm 0,2$

LOD = $0,28 \text{ mg L}^{-1}$ Autor, 2014.

Tabela 4- Concentração de Na (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças em processo de envelhecimento para os três ciclos iniciais. Para o quarto e quinto ciclo a concentração foi menor que o LOD. N = 3.

Ciclo/ mês	Madeira								
	Bálsamo	Carvalho	Jaboti	Peroba	Jatobá	Jequitibá	Itaúba	Timborana	Umburana
CNE1	13,7 ± 1,0	13,7 ± 1,0	13,7 ± 1,0	13,7 ± 1,0	13,7 ± 1,0	13,7 ± 1,0	13,7 ± 1,0	13,7 ± 1,0	13,7 ± 1,0
1.3	19,8 ± 0,3	29,8 ± 0,3	23,1 ± 0,6	22,4 ± 0,6	22,7 ± 1,6	23,5 ± 0,6	18,60 ± 0,04	22,6 ± 0,4	18,6 ± 0,1
1.6	51 ± 5	27,0 ± 0,2	17,8 ± 0,3	42 ± 3	17,7 ± 0,6	21,1 ± 0,3	17,1 ± 0,6	16,0 ± 0,2	17,47 ± 0,04
1.9	16,0 ± 1,0	24,9 ± 0,6	16,0 ± 0,3	19,5 ± 0,3	19,0 ± 0,1	20,99 ± 0,01	15,1 ± 0,3	18,2 ± 0,9	17,3 ± 4,0
1.12	20,5 ± 0,1	31,4 ± 0,6	19,5 ± 1,5	23,0 ± 4,2	20,0 ± 0,2	20,2 ± 0,9	15,5 ± 0,2	17,4 ± 0,1	16,0 ± 1,0
CNE2	13,68 ± 0,01	13,68 ± 0,01	13,68 ± 0,01	13,68 ± 0,01	13,68 ± 0,01	13,68 ± 0,01	13,68 ± 0,01	13,68 ± 0,01	13,68 ± 0,01
2.3	23,7 ± 2,0	21,5 ± 0,4	14,5 ± 0,1	18,1 ± 0,2	19,0 ± 1,2	22,0 ± 1,2	15,7 ± 0,6	20,2 ± 0,3	16,2 ± 0,5
2.6	18,5 ± 0,4	25,1 ± 0,1	16,3 ± 0,2	19,5 ± 0,7	17,0 ± 1,2	22,1 ± 0,1	15,3 ± 0,1	19,8 ± 1,2	15,2 ± 0,3
2.12	15,2 ± 0,9	25,5 ± 0,6	16,1 ± 0,8	18,2 ± 1,0	17,3 ± 0,2	21,8 ± 0,3	14,5 ± 0,2	24,7 ± 0,1	28,4 ± 0,3
CNE3	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
3.3	< LOD	8,31 ± 0,04	< LOD	4,63 ± 0,06	5,36 ± 0,03	6,00 ± 0,18	< LOD	< LOD	< LOD
3.6	< LOD	8,12 ± 0,04	< LOD	5,45 ± 0,05	3,71 ± 0,20	7,41 ± 0,39	< LOD	< LOD	< LOD
3.12	< LOD	17,4 ± 0,55	< LOD	13,70 ± 0,04	5,32 ± 0,03	6,31 ± 0,01	< LOD	< LOD	< LOD

LOD = 0,04 mg L^{-1}

Fonte: Autor, 2014.

Tabela 5- Concentração de P (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças em processo de envelhecimento para os dois ciclos iniciais. Para o terceiro, quarto e quinto ciclo a concentração foi menor que o LOD. N = 3.

Ciclo/ mês	Madeira								
	Bálsamo	Carvalho	Jaboti	Peroba	Jatobá	Jequitibá	Itaúba	Timborana	Umburana
CNE1	6,38 ± 0,03	6,38 ± 0,03	6,38 ± 0,03	6,38 ± 0,03	6,38 ± 0,03	6,38 ± 0,03	6,38 ± 0,03	6,38 ± 0,03	6,38 ± 0,03
1.3	6,60 ± 0,15	6,93 ± 0,03	6,48 ± 0,26	6,33 ± 0,36	6,35 ± 0,18	6,56 ± 0,10	6,20 ± 0,02	6,53 ± 0,03	6,55 ± 0,03
1.6	6,42 ± 0,02	6,33 ± 0,01	6,15 ± 0,06	6,23 ± 0,07	6,26 ± 0,08	6,53 ± 0,11	6,14 ± 0,08	6,33 ± 0,24	6,20 ± 0,03
1.9	6,53 ± 0,21	6,46 ± 0,26	6,18 ± 0,06	6,01 ± 0,33	6,46 ± 0,07	6,64 ± 0,31	6,53 ± 0,09	6,39 ± 0,22	6,26 ± 0,12
1.12	6,61 ± 0,04	6,68 ± 0,16	6,12 ± 0,23	6,16 ± 0,30	6,32 ± 0,31	6,92 ± 0,08	6,22 ± 0,14	6,79 ± 0,04	6,48 ± 0,06
CNE2	6,22 ± 0,15	6,22 ± 0,15	6,22 ± 0,15	6,22 ± 0,15	6,22 ± 0,15	6,22 ± 0,15	6,22 ± 0,15	6,22 ± 0,15	6,22 ± 0,15
2.3	5,82 ± 0,15	6,08 ± 0,15	5,86 ± 0,23	6,02 ± 0,08	6,11 ± 0,10	6,11 ± 0,01	5,84 ± 0,06	6,08 ± 0,20	6,12 ± 0,01
2.6	6,10 ± 0,24	6,26 ± 0,05	6,08 ± 0,19	5,88 ± 0,05	6,23 ± 0,24	6,20 ± 0,04	6,04 ± 0,21	5,97 ± 0,10	6,20 ± 0,19
2.12	6,31 ± 0,16	6,11 ± 0,25	6,05 ± 0,05	6,17 ± 0,04	6,16 ± 0,06	6,35 ± 0,29	6,10 ± 0,37	6,24 ± 0,01	6,20 ± 0,22

LOD = 0,24 mg L^{-1}

Fonte: Autor, 2014.

Tabela 6 -. Concentração de S (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças em processo de envelhecimento. N = 3.

Ciclo/ mês	Madeira								
	Bálsamo	Carvalho	Jaboti	Peroba	Jatobá	Jequitibá	Itaúba	Timborana	Umburana
CNE1	4,12 ± 0,97	4,12 ± 0,97	4,12 ± 0,97	4,12 ± 0,97	4,12 ± 0,97	4,12 ± 0,97	4,12 ± 0,97	4,12 ± 0,97	4,12 ± 0,97
1.3	10,2 ± 1,4	< LOD	< LOD	6,82 ± 0,46	8,55 ± 0,30	9,28 ± 0,33	< LOD	8,73 ± 0,31	< LOD
1.6	14,3 ± 1,6	< LOD	< LOD	8,21 ± 0,21	9,56 ± 3,23	10,2 ± 0,4	< LOD	9,39 ± 0,43	< LOD
1.9	10,6 ± 0,4	< LOD	< LOD	9,46 ± 2,24	9,21 ± 1,13	9,98 ± 0,25	< LOD	11,3 ± 1,06	< LOD
1.12	13,2 ± 0,3	< LOD	< LOD	9,98 ± 0,92	10,2 ± 0,7	9,25 ± 0,09	< LOD	10,8 ± 1,1	< LOD
CNE2	8,07 ± 0,42	8,07 ± 0,42	8,07 ± 0,42	8,07 ± 0,42	8,07 ± 0,42	8,07 ± 0,42	8,07 ± 0,42	8,07 ± 0,42	8,07 ± 0,42
2.3	10,1 ± 2,2	< LOD	< LOD	9,15 ± 0,32	8,94 ± 0,13	9,85 ± 2,56	8,84 ± 0,73	7,95 ± 1,02	8,68 ± 0,76
2.6	12,3 ± 0,8	< LOD	< LOD	9,26 ± 0,92	9,59 ± 0,38	8,97 ± 1,30	8,45 ± 2,37	9,57 ± 1,09	8,82 ± 0,82
2.12	14,2 ± 0,5	< LOD	< LOD	10,5 ± 0,7	10,2 ± 1,4	9,75 ± 0,03	7,80 ± 0,11	10,8 ± 0,7	9,09 ± 1,91
CNE3	11,06 ± 0,01	11,06 ± 0,01	11,06 ± 0,01	11,06 ± 0,01	11,06 ± 0,01	11,06 ± 0,01	11,06 ± 0,01	11,06 ± 0,01	11,06 ± 0,01
3.3	7,05 ± 0,70	4,38 ± 1,89	< LOD	7,24 ± 1,80	10,8 ± 1,5	9,22 ± 0,32	8,75 ± 0,96	13,0 ± 0,1	34,0 ± 1,6
3.6	8,79 ± 0,31	7,38 ± 1,56	< LOD	8,40 ± 1,80	11,4 ± 0,4	12,8 ± 1,9	6,17 ± 2,02	38,7 ± 1,8	34,0 ± 0,3
3.12	9,15 ± 1,05	11,6 ± 1,3	< LOD	11,8 ± 0,5	12,0 ± 1,0	12,3 ± 0,2	7,83 ± 1,40	37,8 ± 1,4	36,9 ± 0,5
CNE4	36,4 ± 1,8	36,4 ± 1,8	36,4 ± 1,8	36,4 ± 1,8	36,4 ± 1,8	36,4 ± 1,8	36,4 ± 1,8	36,4 ± 1,8	36,4 ± 1,8
4.3	37,5 ± 0,9	38,8 ± 1,5	33,7 ± 0,2	35,3 ± 1,5	9,23 ± 0,68	35,9 ± 0,5	36,5 ± 1,9	37,6 ± 0,9	36,3 ± 3,1
4.6	34,2 ± 2,4	35,9 ± 0,1	36,0 ± 0,7	37,8 ± 0,7	10,7 ± 0,6	36,7 ± 1,8	38,2 ± 1,2	36,6 ± 1,1	37,1 ± 2,5
4.12	38,1 ± 0,2	37,0 ± 1,2	34,9 ± 0,6	36,5 ± 2,4	37,6 ± 0,9	35,0 ± 1,3	35,9 ± 0,1	37,6 ± 1,7	37,9 ± 1,2
CNE5	41,4 ± 0,7	41,4 ± 0,7	41,4 ± 0,7	41,4 ± 0,7	41,4 ± 0,7	41,4 ± 0,7	41,4 ± 0,7	41,4 ± 0,7	41,4 ± 0,7
5.3	40,1 ± 2,3	40,8 ± 0,8	41,7 ± 0,8	41,6 ± 0,1	40,9 ± 1,9	42,7 ± 1,0	41,2 ± 0,5	39,7 ± 0,2	40,7 ± 0,3
5.6	42,6 ± 0,1	42,9 ± 2,8	41,6 ± 1,4	41,6 ± 2,1	44,8 ± 0,1	44,5 ± 3,4	44,0 ± 1,2	45,3 ± 2,2	42,6 ± 0,1
5.12	44,6 ± 1,1	44,5 ± 1,4	43,8 ± 0,4	43,6 ± 0,2	46,7 ± 0,1	45,0 ± 1,1	41,7 ± 5,8	43,5 ± 0,7	43,7 ± 1,8

LOD = 0,01 mg L^{-1}

Fonte: Autor, 2014.

Tabela 7 - Concentração de Cr (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças em processo de envelhecimento para os dois ciclos iniciais. Para o terceiro, quarto e quinto ciclo a concentração foi menor que o LOD. N = 3.

Ciclo/ mês	Madeira								
	Bálsamo	Carvalho	Jaboti	Peroba	Jatobá	Jequitibá	Itaúba	Timborana	Umburana
CNE1	0,31 ± 0,04	0,31 ± 0,04	0,31 ± 0,04	0,31 ± 0,04	0,31 ± 0,04	0,31 ± 0,04	0,31 ± 0,04	0,31 ± 0,04	0,31 ± 0,04
1.3	0,27 ± 0,01	0,41 ± 0,07	< LOD	0,33 ± 0,03	0,19 ± 0,08	0,35 ± 0,02	0,22 ± 0,02	0,27 ± 0,02	0,31 ± 0,03
1.6	0,27 ± 0,01	0,29 ± 0,06	< LOD	0,28 ± 0,03	0,28 ± 0,04	0,28 ± 0,01	0,22 ± 0,12	0,23 ± 0,12	0,20 ± 0,10
1.9	0,24 ± 0,06	0,29 ± 0,03	< LOD	0,28 ± 0,14	0,29 ± 0,07	0,34 ± 0,01	0,30 ± 0,08	0,27 ± 0,04	0,29 ± 0,10
1.12	0,26 ± 0,04	0,28 ± 0,10	< LOD	0,16 ± 0,04	0,29 ± 0,03	0,25 ± 0,06	0,29 ± 0,01	0,25 ± 0,04	0,29 ± 0,03
CNE2	0,24 ± 0,05	0,24 ± 0,05	0,24 ± 0,05	0,24 ± 0,05	0,24 ± 0,05	0,24 ± 0,05	0,24 ± 0,05	0,24 ± 0,05	0,24 ± 0,05
2.3	0,27 ± 0,06	0,36 ± 0,02	0,33 ± 0,01	0,30 ± 0,02	0,26 ± 0,04	0,25 ± 0,06	0,32 ± 0,12	0,24 ± 0,05	0,35 ± 0,01
2.6	0,33 ± 0,08	0,34 ± 0,07	0,33 ± 0,07	0,27 ± 0,04	0,29 ± 0,01	0,29 ± 0,14	0,31 ± 0,01	0,29 ± 0,04	0,23 ± 0,02
2.12	0,25 ± 0,01	0,36 ± 0,02	0,30 ± 0,06	0,34 ± 0,01	0,28 ± 0,12	0,25 ± 0,14	0,30 ± 0,07	0,36 ± 0,01	0,24 ± 0,07

LOD = 0,05 mg L^{-1}

Fonte: Autor, 2014.

Tabela 8- Concentração de Cu (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças em processo de envelhecimento. N = 3.

Ciclo/ mês	Madeira								
	Bálsamo	Carvalho	Jaboti	Peroba	Jatobá	Jequitibá	Itaúba	Timborana	Umburana
CNE1	5,18 ± 0,06	5,18 ± 0,06	5,18 ± 0,06	5,18 ± 0,06	5,18 ± 0,06	5,18 ± 0,06	5,18 ± 0,06	5,18 ± 0,06	5,18 ± 0,06
1.3	0,70 ± 0,03	1,43 ± 0,04	2,75 ± 0,09	1,35 ± 0,01	1,67 ± 0,10	1,17 ± 0,03	3,40 ± 0,01	3,70 ± 0,14	0,06 ± 0,03
1.6	0,76 ± 0,01	1,40 ± 0,08	2,91 ± 0,05	1,34 ± 0,01	2,04 ± 0,01	1,06 ± 0,01	5,40 ± 0,14	3,31 ± 0,07	0,20 ± 0,03
1.9	0,45 ± 0,04	1,51 ± 0,01	2,74 ± 0,01	1,37 ± 0,06	1,68 ± 0,01	0,97 ± 0,03	3,89 ± 0,01	3,71 ± 0,14	0,20 ± 0,05
1.12	0,33 ± 0,01	1,50 ± 0,04	2,82 ± 0,09	1,24 ± 0,02	1,50 ± 0,03	1,05 ± 0,06	3,53 ± 0,07	3,74 ± 0,01	0,17 ± 0,06
CNE2	4,11 ± 0,07	4,11 ± 0,07	4,11 ± 0,07	4,11 ± 0,07	4,11 ± 0,07	4,11 ± 0,07	4,11 ± 0,07	4,11 ± 0,07	4,11 ± 0,07
2.3	0,94 ± 0,14	1,52 ± 0,06	3,17 ± 0,08	1,33 ± 0,10	2,18 ± 0,07	0,91 ± 0,06	4,16 ± 0,15	3,64 ± 0,04	0,43 ± 0,05
2.6	0,89 ± 0,05	1,55 ± 0,01	3,10 ± 0,08	1,12 ± 0,03	2,17 ± 0,13	1,09 ± 0,04	4,46 ± 0,09	3,30 ± 0,01	0,48 ± 0,01
2.12	0,70 ± 0,01	1,66 ± 0,02	2,87 ± 0,05	1,25 ± 0,01	2,33 ± 0,05	1,24 ± 0,03	4,13 ± 0,03	3,36 ± 0,11	0,40 ± 0,06
CNE3	0,60 ± 0,06	0,60 ± 0,06	0,60 ± 0,06	0,60 ± 0,06	0,60 ± 0,06	0,60 ± 0,06	0,60 ± 0,06	0,60 ± 0,06	0,60 ± 0,06
3.3	0,46 ± 0,07	0,54 ± 0,02	0,64 ± 0,04	0,37 ± 0,01	0,71 ± 0,06	0,31 ± 0,01	0,39 ± 0,04	0,49 ± 0,05	0,16 ± 0,04
3.6	0,45 ± 0,02	0,60 ± 0,01	0,61 ± 0,02	0,39 ± 0,01	0,80 ± 0,08	0,47 ± 0,01	0,45 ± 0,05	0,18 ± 0,06	0,11 ± 0,01
3.12	0,68 ± 0,06	0,74 ± 0,07	0,67 ± 0,03	0,54 ± 0,01	0,98 ± 0,01	0,70 ± 0,05	0,61 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,12 ± 0,04
CNE4	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01
4.3	0,16 ± 0,02	0,14 ± 0,02	0,14 ± 0,05	0,17 ± 0,02	0,50 ± 0,01	0,17 ± 0,03	0,14 ± 0,03	0,11 ± 0,07	0,14 ± 0,03
4.6	0,21 ± 0,05	0,12 ± 0,04	0,09 ± 0,01	0,15 ± 0,09	0,60 ± 0,01	0,12 ± 0,06	0,15 ± 0,04	0,18 ± 0,01	0,12 ± 0,02
4.12	0,18 ± 0,07	0,09 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,16 ± 0,03	0,15 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,12 ± 0,03
CNE5	0,16 ± 0,10	0,16 ± 0,10	0,16 ± 0,10	0,16 ± 0,10	0,16 ± 0,10	0,16 ± 0,10	0,16 ± 0,10	0,16 ± 0,10	0,16 ± 0,10
5.3	0,07 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,08 ± 0,02	0,17 ± 0,03	0,18 ± 0,02	< LOD	0,08 ± 0,04
5.6	0,08 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,16 ± 0,03	0,10 ± 0,05	0,19 ± 0,07	0,12 ± 0,02	0,18 ± 0,07	< LOD	0,06 ± 0,04
5.12	0,11 ± 0,03	0,11 ± 0,05	0,19 ± 0,03	0,13 ± 0,11	0,07 ± 0,03	0,07 ± 0,02	0,17 ± 0,03	< LOD	< LOD

LOD = 0,01 mg L^{-1}

Fonte: Autor, 2014.

Tabela 9- Concentração de Zn (mg L^{-1}) nas amostras de cachaças em processo de envelhecimento para os quatro ciclos iniciais. Para o quinto ciclo a concentração foi menor que o LOD. N = 3.

Ciclo/Mês	Madeira								
	Bálsamo	Carvalho	Jaboti	Peroba	Jatobá	Jequitibá	Itaúba	Timborana	Umburana
CNE	0,41 ± 0,02	0,41 ± 0,02	0,41 ± 0,02	0,41 ± 0,02	0,41 ± 0,02	0,41 ± 0,02	0,41 ± 0,02	0,41 ± 0,02	0,41 ± 0,02
1.3	0,13 ± 0,03	0,15 ± 0,02	0,22 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,17 ± 0,06	0,13 ± 0,02	0,16 ± 0,06	0,15 ± 0,01	0,14 ± 0,09
1.6	0,19 ± 0,07	0,25 ± 0,03	0,32 ± 0,05	0,27 ± 0,06	0,22 ± 0,02	0,19 ± 0,05	0,24 ± 0,04	0,21 ± 0,01	0,17 ± 0,01
1.9	0,15 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,18 ± 0,02	0,13 ± 0,02	0,17 ± 0,01	0,13 ± 0,06	0,25 ± 0,06	0,16 ± 0,07	0,31 ± 0,08
1.12	0,33 ± 0,09	0,20 ± 0,02	0,24 ± 0,05	0,13 ± 0,11	0,18 ± 0,02	0,16 ± 0,02	0,23 ± 0,04	0,21 ± 0,03	0,15 ± 0,04
CNE	0,38 ± 0,03	0,38 ± 0,03	0,38 ± 0,03	0,38 ± 0,03	0,38 ± 0,03	0,38 ± 0,03	0,38 ± 0,03	0,38 ± 0,03	0,38 ± 0,03
2.3	0,10 ± 0,02	0,08 ± 0,05	0,12 ± 0,06	0,07 ± 0,02	0,10 ± 0,04	0,18 ± 0,02	0,24 ± 0,02	0,14 ± 0,03	0,11 ± 0,01
2.6	0,16 ± 0,03	0,10 ± 0,02	0,14 ± 0,03	0,16 ± 0,09	0,20 ± 0,02	0,14 ± 0,06	0,20 ± 0,03	0,21 ± 0,01	0,26 ± 0,05
2.12	0,13 ± 0,01	0,18 ± 0,04	0,17 ± 0,02	0,08 ± 0,03	0,17 ± 0,01	0,09 ± 0,02	0,22 ± 0,01	0,22 ± 0,03	0,10 ± 0,01
CNE	0,26 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,26 ± 0,01
3.3	0,21 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,27 ± 0,01	0,20 ± 0,02	0,28 ± 0,01	0,16 ± 0,01	< LOD	0,22 ± 0,01	< LOD
3.6	0,22 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,16 ± 0,02	< LOD	< LOD	< LOD
3.12	0,23 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,24 ± 0,02	0,17 ± 0,01	< LOD	< LOD	< LOD
CNE	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0,16 ± 0,02	< LOD	< LOD	< LOD
4.3	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0,18 ± 0,01	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
4.6	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0,21 ± 0,01	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
4.12	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

LOD = 0,01 mg L^{-1}

Fonte: Autor, 2014.

ANEXO

ANEXO A – Laudo da identificação das espécies das madeiras utilizadas para confecção dos tonéis de envelhecimento da cachaça.



Laboratório de Madeira e Produtos Derivados

1/2

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº 1 008 531 - 203

CLIENTE: Cecília Dantas Vicente

**Rua Dr. Pompeu de Miranda Sarmiento, 163, apto 604 - Ponta Verde
57035-050 - Maceió, AL**

NATUREZA DO TRABALHO: Identificação Botânica.

REFERÊNCIA: Orçamento CT-FLORESTA/LMPD-384/10 de 7 de abril de 2010,
aprovado em 7 de abril de 2010.

Ficha de controle de ensaio nº 53/10.

1 MATERIAL

Uma amostra fornecida pelo cliente constituída por 12 segmentos de madeira codificados pelo cliente como: castanheira 20L, ipê 20L, bálsamo 20L, carvalho 20L, jequitibá 20L, peroba 20L, umburana 20L, timborana 20L, jatobá 20L, castanheira 15 120L, carvalho 14 e jequitibá 30.

Segundo declaração do cliente os segmentos de madeiras foram extraídos de tonéis para armazenamento de cachaça.

2 MÉTODO UTILIZADO

2.1 Procedimento CT-FLORESTA-LMPD-ID-PE-001 - "Identificação botânica de madeiras". De acordo com esse método, a identificação botânica foi obtida pelo processo macroscópico e microscópico de exame da anatomia do lenho.

2.2 Os equipamentos, instrumentos e dispositivos utilizados no ensaio foram:

Descrição	Código
faca para polimento	não há
lupa conta fios (10 vezes de aumento)	não há
micrótomo de deslize, Tipo B 111176, Reichert	ID-MT-002
microscópio óptico, Jenamed 2 Histology, Carl Zeiss Jena	ID-MC-007

Observação: equipamentos não calibráveis.

3 RESULTADOS

3.1 segmento: castanheira 20L,
nome popular: cedrinho,
nome científico: *Erismia uncinatum*, Vochysiaceae.

3.2 segmento: ipê 20L,
nome popular: peroba-do-campo,
nome científico: *Paratecoma peroba*, Bignoniaceae.

3.3 segmento: bálsamo 20L,
nome popular: cabriúva-vermelha,
nome científico: *Myroxylon balsamum*, Leguminosae.

3.4 segmentos: carvalho 20L e carvalho 14,

Atenção: Este é um arquivo digital para consulta. O original deste Relatório de Ensaio, impresso em papel com a marca d'água IPT e devidamente assinado, é o único documento que possui validade legal.

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. – IPT
Av. Prof. Almeida Prado, 532 – Butantã – 05508-901- São Paulo – SP – Tel: (11) 3767-4000 – www.ipt.br
Serviço de Atendimento ao Cliente – SAC – Tel: (11) 3767-4126, 3767-4456 e 3767-4744 – Fax(11) 3767-4002 – sac@ipt.br

nome popular: carvalho,
nome científico: *Quercus* sp., Fagaceae.

3.5 segmentos: jequitibá 20L e jequitibá 30,
nome popular: jequitibá,
nome científico: *Cariniana* sp., Lecythidaceae.

3.6 segmento: peroba 20L,
nome popular: itaúba,
nome científico: *Mezilaurus itauba*, Lauraceae.

3.7 segmento: umburana 20L,
nome popular: cerejeira,
nome científico: *Amburana cearensis*, Leguminosae.

3.8 segmento: timborana 20L,
nome popular: timborana,
nome científico: *Piptadenia* sp., Leguminosae.

3.9 segmento: jatobá 20L,
nome popular: jatobá,
nome científico: *Hymenaea* sp., Leguminosae.

3.10 segmento: castanheira 15 120L,
nome popular: castanheira,
nome científico: *Bertholletia excelsa*, Lecythidaceae.

Parte dos segmentos de madeira recebidos encontra-se à disposição do cliente. Os segmentos não retirados até 60 dias da data de emissão deste Relatório de Ensaio serão descartados pelo Laboratório.

São Paulo, 23 de abril de 2010.

CENTRO DE TECNOLOGIA DE RECURSOS FLORESTAIS
Laboratório de Madeira e Produtos Derivados

Mestre em Ciência e Tecnologia de Madeiras
Maria José de A. C. Miranda
Responsável pelo Laboratório
CRA nº15245 - RE nº 6121.8

EQUIPE TÉCNICA

Maria José de A. C. Miranda - Pesquisadora
Raphael Jaquier Bossler Pigozzo – Assistente de pesquisa
Antonio Carlos Franco Barbosa - Técnico
Claudia Janice Colombelli Agostini - Técnica
Francisco Pereira da Silva – Técnico
Richard Kleiber Soares – Técnico

Atenção: Este é um arquivo digital para consulta. O original deste Relatório de Ensaio, impresso em papel com a marca d'água IPT e devidamente assinado, é o único documento que possui validade legal.
Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. – IPT
Av. Prof. Almeida Prado, 532 – Butantã – 05508-901- São Paulo – SP – Tel: (11) 3767-4000 – www.ipt.br
Serviço de Atendimento ao Cliente – SAC – Tel: (11) 3767-4126, 3767-4456 e 3767-4744 – Fax(11) 3767-4002 – sac@ipt.br