



Identificação de compostos extraíveis da madeira pela cromatografia gasosa e espectroscopia de massas

Matheus Felipe Freire Pego¹; Maria Lúcia Bianchi¹; Tais Regina Lima Abreu Veiga¹; Ana Clara Caxito de Araújo¹; José Yony Cricel Sima Sánchez¹

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira / Universidade Federal de Lavras

Resumo: Os extrativos são importantes componentes das biomassas, afetando diversos usos e aplicações. Embora sejam muito importantes, geralmente não são comumente tipificados em trabalhos envolvendo sua influência no envelhecimento de bebidas. Assim, este trabalho teve como objetivo identificar os principais extrativos presentes nas madeiras usadas para o envelhecimento. Para isso, madeiras brasileiras, comumente utilizadas para o envelhecimento da cachaça, (Angico, Balsamo, Ipê e Umburana) foram utilizadas. A extração total de seus compostos foi realizada e as soluções resultantes foram estudadas pela cromatografia gasosa e espectroscopia de massas (CGEM). Nas cromatografias dos diferentes extratos foram identificados um total de 10, 20, 9 e 16 compostos para o Angico, Balsamo, Ipê e Umburana, respectivamente. Os principais compostos identificados foram ésteres, éteres, ácidos graxos, gliceróis, benzenos e outros complexos aromáticos. Cada espécie possui compostos característicos e que provavelmente determinara as propriedades, principalmente sensoriais dos produtos.

Palavras-chave: Extrativos, Cachaça, Extratos alcoólicos, envelhecimento.

Identification of wood extractable compounds by gas chromatography and mass spectroscopy

Abstract: Extractives are important components of biomasses, affecting several uses and applications. Although extremely important, generally, they are not commonly typified in studies involving their influence on beverage aging. Thus, this study aimed to identify the main extractives present in the woods used for aging. For this, Brazilian wood, commonly used for the aging of cachaça, (Angico, Balsamo, Ipê and Umburana) were used. Total extraction of its compounds was performed and the resulting solutions were studied by gas chromatography and mass spectroscopy. In the chromatograms of the different extracts a total of 10, 20, 9 and 16 compounds for Angico, Balsamo, Ipê and Umburana, respectively, were identified. The main compounds identified were esters, ethers, fatty acids, glycerol, benzenes and other aromatic complexes. Each species has characteristic compounds and probably determines the properties, mainly sensorial of the products.

Keywords: Extractives, Cachaça, Alcoholic extracts, aging.

1. INTRODUÇÃO

Os extrativos são substâncias presentes na madeira que podem ser extraídos utilizando solventes (orgânicos, água) ou vapor de água, não sendo integrantes da parte estrutural da parede celular das células (Rowell, 2004). Esses compostos são responsáveis por muitas propriedades da madeira, principalmente organolépticas, afetando muito usos, inclusive o envelhecimento de cachaça. O envelhecimento de cachaça é uma etapa do processo de produção da cachaça, principalmente artesanal. Essa etapa pode ou não acontecer, mas caso seja realizada confere muitas propriedades e qualidade à bebida graças à interação entre madeira e bebida. Durante essa interação, complexas reações químicas ocorrem causando modificações, evaporação e incorporações na cachaça, agregando qualidade e consequentemente valor. Dentre os componentes da madeira que influenciam o envelhecimento, os extrativos possuem fundamental importância, já que são extraídos da madeira e incorporados à bebida durante a interação madeira/bebida, causando consequências de acordo com sua natureza (Castro et al., 2015).

Dependendo do tipo de madeira utilizada no envelhecimento, a cachaça pode apresentar diferentes propriedades, sejam elas sensoriais (coloração, sabor, aroma, textura) ou químicas (Mosedale & Puech, 1998). Essas mudanças são causadas pelos diferentes tipos de extrativos que uma determinada madeira possui, sendo de fundamental importância sua caracterização e quantificação.

No entanto, esses extrativos são muitas vezes de difícil caracterização, necessitando de técnicas como a cromatografia e espectroscopia para a devida identificação. Mesmo assim, muito compostos são mascarados ou menos não identificados durante a caracterização. Dentre os exemplos de compostos comumente identificados destacam-se os ácidos láurico, palmítico e oleico; compostos voláteis; compostos alifáticos; composto aromáticos; ácidos resinosos (primário, abiético); terpenos (α -pineno e β -pineno); ésteres de glicerol; vanilil; coniferil; vanilina; siringaldeído; furfural e flavonoides (Santiago et al., 2017). Esses compostos provocam diferenças na qualidade da cachaça. Portanto, a identificação e caracterização dos principais tipos de extrativos presentes em madeira usadas para o envelhecimento de cachaça é muito importante.

Existem alguns trabalhos que buscam identificar e associar os principais compostos encontrados como extrativos, mas estes são realizados principalmente para madeiras exóticas como o carvalho e eucalipto. No entanto, madeiras brasileiras ainda são pouco estudadas a esse respeito. Então, este trabalho objetivou identificar os principais extrativos presentes nas madeiras usadas para



o envelhecimento e relacioná-los com a propriedades e qualidade da bebida.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Para análise cromatográfica dos extrativos foram utilizadas as madeiras do Angico Vermelho (*Piptadenia rigida*), Bálsamo (*Myroxylon peruiferum*), Ipê-amarelo (*Tabebuia* sp.) e a Umburana (*Amburana cearencis*). Estas madeiras são largamente utilizadas para construção de tonéis na região de Salinas, norte de Minas Gerais. Amostras aleatórias de madeira (três de cada espécie) foram retiradas de tábuas, doadas por empresas que produzem tonéis. As amostras foram moídas em moinho de facas tipo Willey e classificadas em peneiras de 40 e 60 mesh. Então, as serragens foram acondicionadas em câmara climática com temperatura de 20 ± 3 °C e umidade relativa $60 \pm 5\%$.

Após a uniformização da umidade, as amostras de madeiras das quatro espécies foram submetidas à extração total dos componentes extraíveis solúveis e insolúveis segundo a norma NBR 14853 (ABNT, 2010). Duas gramas (2 g) absolutamente secas de cada espécie foram pesadas e colocadas em conjunto extrator. Para a extração, utilizou-se a solução de toluol/etanol (2:1) por 6 horas, seguidos do etanol por 4 horas e lavagem das amostras com água quente durante 2 horas. Aliquotas das soluções resultantes da extração foram misturadas e homogeneizadas.

As soluções (solventes + extrativos) foram submetidas à análise de cromatografia gasosa acoplada com espectroscopia de massas. Uma análise por solução foi realizada. O equipamento cromatográfico foi Shimadzu, modelo QP2010. Foi utilizada coluna cromatográfica Rtx-5MS (espessura: 0,25 µm, largura: 0,25 µm, comprimento: 30 m. O programa de temperatura do forno foi 60 a 240 °C em 3 °C.min⁻¹ e 240 °C por 7 minutos. As condições cromatográficas utilizadas foram a temperatura do injetor de 220 °C; o modo de injeção Split, pressão constante de 71 Pa; gás Hélio para arraste, fluxo de 1 mL.min⁻¹ e modo SCAN 45-500 m/z.

3. RESULTADOS

Em cada madeira foram identificados compostos específicos, que podem estar relacionadas às características intrínsecas de cada bebida.

Os principais compostos identificados para o angico foram o propano trietoxi; trifenilpropeno; ciclohexano; éteres; benzenos e ácidos hexadecanoico e octadecanoico. Para o balsamo foram identificados propano trietoxi; lactonas; ésteres; ácidos hexanoicos, heptanoicos, heptadodecanoicos, octadecanoicos e decanoicos; ciclohexanos; fenil acetatos; dienos; benzenos e naftalenos. No Ipê foram identificados os ácidos nonanoico, ácidos hexadecanoico e seus ésteres;



propano trietoxi; naftalenos; ácido tricosanoico e benzenos. Já para a Umburana foram identificados o propano trietoxi; ésteres; ácido hexadecanoico, octadecanoico e dodecanoico; ácido benzoico; ácido palmítico; ciclohexano; álcool heptadecil; amidas; ftalatos e gliceróis.

4. DISCUSSÃO

Esses compostos identificados podem ser responsáveis pelas principais propriedades sensoriais, assim como a qualidade química das bebidas. Segundo Conner, et al. (2003), aproximadamente 60% dos compostos aromáticos presentes na cachaça envelhecida provém da madeira e da interação com a bebida.

Muitos dos compostos encontrados na CGEM dos extratos alcóolicos podem ser considerados como marcadores de envelhecimento, já que esses compostos são incorporados durante essa etapa e cachaças não-envelhecidas apresenta ausência (Aquino, 2006).

Os compostos identificados nas madeiras pertenciam principalmente aos ácidos graxos, éteres, ésteres e compostos aromáticos. As madeiras do Balsamo e da Umburana foram as que mais foram identificados compostos, e isso pode estar relacionado com as propriedades organoléticas das madeiras, já que essas apresentam coloração, sabor e cheiro típicos e marcantes. Foram identificados 10, 20, 9 e 16 compostos para o Angico, Balsamo, Ipê e Umburana, respectivamente. Muitos dos compostos identificados se repetem em ambas as madeiras, demonstrando que as mesmas possuem certa similaridade quanto à composição química dos extrativos.

A grande maioria dos compostos identificados podem ser responsáveis pelas propriedades sensoriais e qualidade da cachaça, já que estes são incorporados à bebida durante o envelhecimento. Muitos desses compostos podem ser descritos como suaves, de sabor adocicado, amadeirado, amargado, caramelizado, adstringência, além de compostos que possuem aroma característico.

5. CONCLUSÃO

Foi possível a identificação de diversos compostos nas madeiras comumente utilizadas para o envelhecimento de cachaça pela técnica de cromatografia gasosa e espectroscopia de massas. As diferentes madeiras apresentaram também diferentes compostos em sua composição, mas também outros compostos similares. Estes compostos são os responsáveis por modificar propriedades da cachaça, principalmente as sensoriais, conferindo qualidade à bebida.

Agradecimentos

Os autores agradem ao programa de pós-graduação em ciência e tecnologia da madeira e à

CAPES.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Associação Brasileira De Normas Técnicas NBR 14853: determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona. Rio de Janeiro, 2010.

Aquino FWB, Nascimento RF, Rodrigues S, Casemiro ARS. Determinação de marcadores de envelhecimento em cachaça. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 2006, 26 (1): 145-149.

Conner J, Reid K, Jack F. Maturation and blending, in *Whisky: Technology, Production and Marketing*, 209–240, Academic Press: London. 2003.

Castro JP, Perígolo DM, Bianchi ML, Mori FA, Fonseca AS, Alves ICN, Vasconcellos FJ. Uso de espécies amazônicas para envelhecimento de bebidas destiladas: análises física e química da madeira. *Cerne* 2015, 21(2): 319-327.

Mosedale JR, Puech JL. Wood maturation of distilled beverages. *Trends in Food Science & Technology* 1998 9: 95-101.

Rowell RM. *Handbook of wood chemistry and wood composites*. New York: CRC press; 2004.

Santiago WD, Cardoso MG, Nelson DL. Cachaça stored in casks newly constructed of oak (*Quercus* sp.), amburana (*Amburana cearensis*), jatoba (*Hymenaea caribouril*), balsam (*Myroxylon peruiferum*) and peroba (*Paratecoma peroba*): alcohol content, phenol composition, colour intensity and dry extract. *J. Inst. Brew.* 2017, 123: 232–241.