



GIOVANA MAFRA AMADO

**COMPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO FENÓLICA E FÍSICO-
QUÍMICA DE CACHAÇAS ENVELHECIDAS EM
CARVALHO (*Quercus* sp.) E EM AMBURANA (*Amburana
cearensis*) COM UM BLEND DESENVOLVIDO**

**LAVRAS - MG
2024**

GIOVANA MAFRA AMADO

**COMPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO FENÓLICA E FÍSICO-QUÍMICA DE
CACHAÇAS ENVELHECIDAS EM CARVALHO (*Quercus* sp.) E EM AMBURANA
(*Amburana cearensis*) COM UM BLEND DESENVOLVIDO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica para obtenção do título de Mestre.

Profa. Dra. Maria das Graças Cardoso
Orientadora

**LAVRAS – MG
2024**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Amado, Giovana Mafra.

Comparação da composição fenólica e físico-química de
cachaças envelhecidas em carvalho (*Quercus* sp.) e em amburana
(*Amburana cearensis*) com um blend desenvolvido / Giovana Mafra
Amado. - 2024.

60 p.: il.

Orientador(a): Maria das Graças Cardoso.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2024.

Bibliografia.

1. Cachaça. 2. Compostos Fenólicos. 3. Envelhecimento. I.
Cardoso, Maria das Graças. II. Título.

GIOVANA MAFRA AMADO

**COMPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO FENÓLICA E FÍSICO-QUÍMICA DE
CACHAÇAS ENVELHECIDAS EM CARVALHO (*Quercus sp.*) E EM AMBURANA
(*Amburana cearensis*) COM UM BLEND DESENVOLVIDO**

**COMPARISON OF THE PHENOLIC AND PHYSICAL-CHEMICAL
COMPOSITION OF CACHAÇAS AGED IN OAK (*Quercus sp.*) AND IN AMBURANA
(*Amburana cearensis*) WITH A DEVELOPED BLEND**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 02 de agosto de 2024.
Dra. Josefina Aparecida de Souza, UFLA
Dra. Lidiany Mendonça Zacaroni Lima, UFLA
Dr. David Lee Nelson, UFVJM

Profa. Dra. Maria das Graças Cardoso
Orientadora

**LAVRAS – MG
2024**

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida.

Aos meus pais, Roberto e Júnia, e demais familiares, pela educação que me proporcionaram e por todo o amor que recebo.

À professora Maria das Graças Cardoso, por todos os ensinamentos, paciência e compreensão. Obrigada pela oportunidade e por acreditar no meu trabalho.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química, por todos ensinamentos e pela convivência.

À nossa técnica Maria Luísa, agradeço por toda a ajuda e paciência.

Aos colegas e amigos de laboratório. Obrigada pela grande colaboração nos experimentos e principalmente pelos momentos divertidos que passamos juntos.

Às amigas feitas em Lavras, pela companhia de vocês.

À Universidade Federal de Lavras e ao DQI- UFLA, pelo suporte no trabalho.

Ao Departamento de Química e ao Programa de pós-graduação em Agroquímica.

Aos órgãos de fomento CNPq, Fapemig e a Capes, pelo suporte financeiro. O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

RESUMO

A cachaça é uma bebida que apresenta importância econômica e cultural no Brasil. Para a obtenção de uma cachaça de qualidade e padronizada, há necessidade do uso de matérias-primas selecionadas, do conhecimento de toda a cadeia produtiva e da implementação das boas práticas de fabricação, a fim de evitar a presença de contaminantes. O envelhecimento é um processo opcional ao final da produção da bebida, mas que agrega valor à cachaça pela incorporação de compostos fenólicos, fazendo com que tenha um sabor diferenciado. Objetivou-se neste trabalho analisar os parâmetros físico-químicos e a composição fenólica de cachaças envelhecidas em carvalho, em amburana e de um blend, bem como discutir como esses compostos influenciam nas bebidas e na percepção do consumidor. Para isso, foram avaliadas bebidas obtidas comercialmente, sendo dez amostras de cachaças envelhecidas em carvalho, cinco em amburana, e um blend, que foi desenvolvido a partir de frações de uma amostra de cada madeira. Foi verificado que as madeiras influenciam de forma diferente nos parâmetros físico-químicos e principalmente na composição fenólica. Portanto, é interessante efetuar o monitoramento dos teores de compostos fenólicos nas cachaças envelhecidas a fim de garantir a autenticidade da cachaça e do barril utilizado. A realização de blends é interessante do ponto de vista químico, sensorial e econômico, os quais apresentam características agradáveis de ambas as madeiras, com perfil único e diferenciado, aumentando as opções de bebidas comercializadas pelo produtor.

Palavras-chave: cachaça; análises físico-químicas; análises cromatográficas; envelhecimento; compostos fenólicos.

ABSTRACT

Cachaça is a beverage that has economic and cultural importance in Brazil. To obtain a quality and standardized cachaça, it is necessary to use selected raw materials, to have the knowledge of the entire production chain and the implementation of good manufacturing practices in order to avoid the presence of contaminants. Aging is an optional process at the end of the beverage's production, but it adds value to the cachaça by incorporating phenolic compounds, giving it a different flavor. The objectives of this work were to analyze the physical-chemical parameters and the phenolic composition of cachaças aged in oak, in amburana and in a blend, as well as to discuss how these compounds influence the beverages and the consumer perception. For this, commercially obtained beverages were evaluated, including ten samples of cachaças aged in oak, five in amburana, and a blend that was developed from fractions of a sample of each wood. It was found that each wood influences differently the physical-chemical parameters and especially the phenolic composition. Therefore, it is interesting to monitor the levels of phenolic compounds in aged cachaças in order to guarantee the authenticity of the cachaça and the barrel used. Making blends is interesting from a chemical, sensorial and economic point of view, they present pleasant characteristics of both woods, with a unique and differentiated profile, increasing the beverage options sold by the producer.

Keywords: cachaça; physical-chemical analysis; chromatographic analysis; aging; phenolics compounds.

Impactos sociais, tecnológicos e econômicos

O trabalho realizado é de suma importância para a sociedade. Aos produtores de cachaça, a pesquisa reitera a necessidade da aplicação de boas práticas de fabricação para a obtenção de bebidas de qualidade, desperta um alerta sobre a importância da aquisição de barris de madeira de origem conhecida para o envelhecimento das cachaças e demonstra a importância do investimento tecnológico no processo de envelhecimento e criação de blends, visando oferecer ao mercado bebidas com perfis sensoriais complexos, mais agradáveis e únicos. Ademais, para o público consumidor de cachaças e outras bebidas alcoólicas similares, conscientiza sobre a importância de adquirir bebidas devidamente registradas, como garantia de uma cachaça que segue os padrões definidos pelo Ministério da Agricultura e Pecuária. As cachaças analisadas foram do estado de Minas Gerais, mas o estudo apresenta relevância em todo o território nacional, pois a cachaça é uma bebida produzida em quase todos os estados e consumida em todo o país. Além de produzir bebidas de qualidade para o mercado interno, é interessante visar a produção para o exterior. Poucas marcas já são exportadas, mas esse mercado tem potencial de crescer se for melhor divulgado e devidamente valorizado, pois a cachaça é um símbolo cultural e histórico do Brasil, movimenta a economia e gera empregos direta e indiretamente. Com isso, este trabalho impacta o objetivo de Indústria, Inovação e Infraestrutura, dentre os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU.

Social, technological and economic impacts

The work carried out is of utmost importance to society. For cachaça producers, the research reiterates the need for the application of good manufacturing practices to obtain high-quality beverages, raises awareness about the importance of acquiring wooden barrels of known origin for aging cachaças, and highlights the value of technological investment in the aging process and the creation of blends, aiming to offer the market beverages with complex, more pleasant, and unique sensory profiles. Additionally, for consumers of cachaça and other similar alcoholic beverages, it emphasizes the importance of purchasing properly registered beverages as a guarantee of a cachaça that meets the standards defined by the Ministry of Agriculture and Livestock. The analyzed cachaças were from the state of Minas Gerais, but the study is relevant throughout the entire country, as cachaça is a beverage produced in almost every state and consumed nationwide. Besides producing quality beverages for the domestic market, it is also worthwhile to consider production for export. Few brands are already being exported, but this market has the potential to grow if better promoted and properly valued, as cachaça is a cultural and historical symbol of Brazil, drives the economy, and generates direct and indirect employment. Therefore, this work contributes to the goal of Industry, Innovation, and Infrastructure among the United Nations' Sustainable Development Goals (SDGs).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da lignina	20
Figura 2 – Compostos Fenólicos analisados por HPLC	21
Figura 3 – Árvore de <i>Quercus</i> sp.	25
Figura 4 – Árvore de <i>Amburana cearensis</i>	26
Figura 5 – Cromatogramas comparativos entre a curva-padrão de Compostos Fenólicos e as amostras de carvalho 7C e de amburana 1A.....	46
Figura 6 – Cromatogramas comparativos entre o Blend e as cachaças 3C e 5A	47
Figura 7 – Gráfico biplot PC1 x PC2 dos loadings e scores dos parâmetros físico-químicos das cachaças envelhecidas em barris de amburana, de carvalho e o blend.....	49
Figura 8 – Gráfico biplot PC1 x PC2 dos loadings e scores dos compostos fenólicos das cachaças envelhecidas em barris de amburana, de carvalho e o blend.....	50
Figura 9 – HCA dos parâmetros físico-químicos das cachaças envelhecidas em barris de amburana, de carvalho e o blend	51
Figura 10 – HCA dos compostos fenólicos das cachaças envelhecidas em barris de amburana, de carvalho e o blend	52

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Limites dos parâmetros físico-químicos e dos contaminantes orgânicos e inorgânicos a que a aguardente de cana e a cachaça devem obedecer.	18
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores médios dos Parâmetros físico-químicos das cachaças envelhecidas em Carvalho(C), Amburana(A) e o Blend (AC)	35
Tabela 2 – Valores médios dos Contaminantes Orgânicos e Inorgânicos das cachaças envelhecidas em Carvalho, Amburana e o Blend.....	40
Tabela 3 – Valores médios das concentrações em mg/L de Compostos Fenólicos das cachaças envelhecidas em Carvalho, Amburana e o Blend.....	45

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	13
3	REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1	Breve histórico da cachaça.....	14
3.2	A cana de açúcar.....	14
3.3	Aguardente de cana e cachaça.....	15
3.4	Congêneres e Contaminantes da cachaça.....	16
3.5	Envelhecimento de bebidas.....	18
3.6	Carvalho.....	24
3.7	Amburana.....	25
3.8	Blend.....	26
3.9	Análise multivariada.....	27
4	MATERIAL E MÉTODOS	28
4.1	Obtenção das amostras de cachaça.....	28
4.2	Análises físico-químicas e fenólicas das amostras de cachaças/aguardentes.....	28
4.2.1	Grau Alcoólico.....	29
4.2.2	Acidez Volátil.....	29
4.2.3	Extrato Seco.....	29
4.2.4	Ésteres.....	30
4.2.5	Aldeídos.....	30
4.2.6	Análises de álcoois superiores e metanol.....	30
4.2.7	Furfural e Hidroximetilfurfural.....	30
4.2.8	Cobre.....	31
4.2.9	Acroleína.....	31
4.2.10	Carbamato de etila (CE).....	31
4.2.11	Compostos fenólicos totais.....	32
4.2.12	Compostos fenólicos por HPLC.....	32
4.3	Análise estatística.....	33
4.4	Análise multivariada PCA e HCA.....	33
5	RESULTADOS	34
5.1	Resultados análises físico-químicas.....	34
5.2	Resultados análise de contaminantes orgânicos e inorgânicos.....	38
5.3	Resultado composição fenólica.....	41
5.4	Resultado análise multivariada.....	48
6	CONCLUSÃO	52

7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	52
	REFERÊNCIAS.....	54

1 INTRODUÇÃO

A cachaça é uma bebida que apresenta importância econômica e cultural no Brasil, pois faz parte da história do país; desde o período colonial, acompanhou e foi também indicativo do desenvolvimento do Brasil. A cachaça, que era inicialmente restrita aos escravos e associada a classes sociais baixas, passou a agradar diversos públicos consumidores no mercado nacional e até internacional.

Apesar de ser uma bebida com séculos de existência e tão importante no país, ainda há produtores que não conhecem quais as condições que possibilitam a obtenção de uma cachaça padronizada e de qualidade, como as variedades de cana e o manejo adequado e as boas práticas de fabricação durante todo o processo de produção para evitar os contaminantes. Esse desconhecimento pode resultar na produção de uma cachaça fora dos padrões de identidade e qualidade.

Para a valorização da cachaça dentro e fora do Brasil, é fundamental conhecer as circunstâncias que levam à obtenção de cachaças com sabor e aroma mais agradáveis aos consumidores. Uma das formas de alcançar esse objetivo é pelo envelhecimento da bebida, que traz uma maior complexidade a ela, aumentando o teor de compostos marcadores de envelhecimento, dentre os quais estão os compostos fenólicos.

Os barris de madeira são usados para envelhecer bebidas alcoólicas em todo o mundo. Conforme a legislação brasileira, o recipiente adequado para o armazenamento da cachaça deve ser de primeiro uso ou que tenha sido destinado ao armazenamento ou envelhecimento de outras bebidas anteriormente.

O carvalho e a amburana são madeiras comumente utilizadas para o envelhecimento de cachaças, pois apresentam características importantes para a fabricação de barris e agregam compostos à bebida, proporcionando maior aceitabilidade dos consumidores. Além de cachaças envelhecidas em apenas um tipo de madeira, há bebidas obtidas por blends de diferentes madeiras, que são interessantes por possuir características de ambas as madeiras.

2 OBJETIVOS

Avaliar o perfil físico-químico de cachaças comerciais envelhecidas em barril de carvalho e de amburana de diferentes produtores de Minas Gerais, comparando com um blend desenvolvido.

Caracterizar os compostos fenólicos das amostras, comparando os métodos de análises empregados, e a partir da literatura, discutir como a composição fenólica pode afetar no sensorial das bebidas, relacionando sua relevância para a percepção do consumidor.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Breve histórico da cachaça

Cachaça é uma bebida tipicamente brasileira, que tem origem no início da colonização do Brasil, com a introdução do cultivo da cana-de-açúcar pelos portugueses. A cana era destinada à produção de açúcar, e acidentalmente os escravos descobriram que o caldo da cana-de-açúcar, que saía da moagem e ficava no moinho, tornava-se um líquido agradável. Os portugueses também gostaram do líquido fermentado e passaram a destilá-lo, surgindo, assim, a cachaça (Cardoso, 2020).

A bebida é reconhecida pela influência na cultura brasileira e pela importância na economia do país, ganhando destaque em eventos e restaurantes. No mercado internacional, foi nomeada como “Cachaça do Brasil” (Santiago *et al.*, 2020). Com o passar do tempo, a cachaça atraiu diversos consumidores, passou a ser consumida por todas as classes sociais, e tornou-se a segunda bebida alcoólica mais consumida no Brasil e a terceira destilada no mundo (Cardoso, 2020) (Lima *et al.*, 2021).

3.2 A cana de açúcar

A cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) pertence à família das gramíneas (Poaceae), é uma planta semiperene, originária das regiões tropicais da Ásia, principalmente da Índia. A planta serve de matéria prima para a produção de cachaça é conhecida mundialmente por sua alta produtividade e como fonte de sacarose, biocombustíveis e bioeletricidade devido ao alto potencial bioenergético (Carneiro *et al.*, 2022). O Brasil é o país maior produtor de cana-de-açúcar no mundo (Conab, 2023).

A composição química nutricional da cana-de-açúcar varia de acordo com as condições climáticas e do solo (propriedades físicas, químicas e microbiológica e fertilidade do solo) e práticas agrônômicas (irrigação e adubação), tipo de cultivo, variedade cultivada, estágio de

maturação precoce, média e tardia e idade da cana, entre outros fatores (Carneiro *et al.*, 2022; Martini *et al.*, 2020).

A cana-de-açúcar é composta por fibra e caldo. Fibra é o conjunto de substâncias insolúveis em água, principalmente celulose, lignina e pentosanas. As proporções de fibra são em torno de 10% a 16% e dependem principalmente da variedade e da idade da cana-de-açúcar. Caldo é uma solução de água (80%) e sólidos solúveis (20%). Os sólidos solúveis (Brix) são açúcares e não açúcares. Entre os açúcares, estão principalmente sacarose, glicose e frutose. A sacarose, componente mais importante, apresenta valor médio de 17%, enquanto a frutose e a glicose apresentam valores médios de 0,2% e 0,4%, respectivamente (Carneiro *et al.*, 2022).

As variedades de cana-de-açúcar utilizadas para produção de cachaça devem ser levadas em consideração. Aquelas adequadas para a obtenção de açúcar e álcool também são boas para produção da bebida. Alto rendimento de colmos, alto teor de sacarose, teor de fibra médio a baixo, resistência a pragas e doenças são exemplos de características de interesse em uma variedade de cana destinada à cachaça (Pimentel e Andrade, 2020).

Há produtores que desconhecem qual variedade de cana é empregada em sua produção de cachaça. No entanto, o conhecimento do tipo de cana plantada é importante para que o manejo seja realizado de maneira adequada, garantindo também uma bebida de melhor qualidade (Pimentel e Andrade, 2020).

3.3 Aguardente de cana e cachaça

A aguardente de cana e a cachaça são definidas pelo Ministério da Agricultura Pecuária (Mapa), como bebidas destiladas obtidas a partir da destilação do mosto fermentado do caldo da cana-de-açúcar com teores alcoólicos de 38-54% v/v e 38-48% v/v, respectivamente (Brasil, 2022).

A cachaça é produzida em quase todos os Estados brasileiros, sendo São Paulo o principal produtor de cachaça de colona e Minas Gerais, o maior produtor de cachaça de alambique. De acordo com o Anuário da Cachaça de 2024, os únicos estados que não possuem cachaçaria registrada são Amapá e Roraima (Brasil, 2024). Em razão de o território brasileiro ser muito extenso, existem diferenças nos fatores edafoclimáticos, que podem gerar diferentes perfis químicos e sensoriais na cachaça produzida (Portugal *et al.*, 2017). Existe uma competição interna no país entre os produtores pela qualidade; com isso, melhoram-se os métodos de produção e intensificam a comercialização da bebida (Serafim, 2016).

Os cuidados com a produção da bebida devem estar presentes desde a colheita da cana até o envase, havendo algumas medidas que, ao serem adotadas reduzem possíveis contaminações e podem melhorar o rendimento. A exemplo, o corte deve ser rente ao solo, evitando perda de matéria-prima; não deve ser feita a queima do canavial, para não perder açúcar, nem aumentar impurezas minerais; deve-se retirar os ponteiros (região apical imatura do colmo), que são pobres em açúcar e pode atrapalhar a moenda (Pimentel e Andrade, 2020).

A cana-de-açúcar após ser colhida é levada para moagem para extração do caldo, também chamado de garapa. Esse caldo passa por um processo de limpeza, com o uso de sistemas de filtração e decantação. O ajuste da concentração de açúcares é opcional para um maior controle do processo de fermentação. O caldo limpo e padronizado recebe o nome de mosto e fica pronto para adição do fermento, que geralmente é a levedura da espécie *Saccharomyces cerevisiae*. Quando se tem o açúcar do mosto reduzido a praticamente zero, o produto resultante é chamado de vinho (Cardoso, 2020; Lima *et al.*, 2022).

Depois da fermentação, o líquido passa pelo processo de destilação, com a finalidade de separar os componentes voláteis presentes no vinho, por aquecimento do líquido em alambique e posterior condensação dos vapores formados. A cachaça é armazenada, e será ou não envelhecida antes de ser engarrafada e destinada ao comércio.

De acordo com a legislação do Mapa, para a cachaça ser considerada envelhecida, no mínimo cinquenta por cento de seu volume deve permanecer em recipiente de madeira com capacidade máxima de setecentos litros por um período igual ou maior do que um ano. As expressões premium e extra-premium podem ser utilizadas para as bebidas envelhecidas em sua totalidade pelo período mínimo de 1 e 3 anos, respectivamente (Brasil, 2022).

O envelhecimento não é obrigatório, mas altera a composição química, aroma, sabor e cor da bebida. Conhecer a composição química das bebidas alcoólicas é fundamental para manter um padrão de qualidade do produto e garantir a segurança alimentar da população (Alcarde, Souza e Belluco, 2010).

3.4 Congêneres e Contaminantes da cachaça

Na produção da bebida, há a formação de compostos de interesse que recebem o nome de congêneres (acidez volátil, ésteres totais, aldeídos totais, furfural e hidroximetilfurfural e álcoois superiores), mas também podem surgir contaminantes orgânicos, acroleína, álcool

metílico, carbamato de etila, álcool sec-butílico, álcool n-butílico e inorgânicos, cobre (Cu). Vale ressaltar que os congêneres acima da concentração aceitável se tornam contaminantes (Silva *et al.*, 2019).

A Portaria nº 539 de 2022 do Mapa estabelece os Padrões de Identidade e Qualidade (PIQs) para aguardente de cana-de-açúcar e para cachaça em que constam-se as quantidades aceitáveis dos congêneres e dos contaminantes (Quadro 1).

A composição química, o sabor e o aroma de uma determinada bebida alcoólica estão intimamente ligados ao processo de fabricação (de Silva *et al.*, 2020; Lima *et al.*, 2021). Na cachaça, diversos fatores afetam a qualidade do produto final obtido, entre eles a espécie de cana, o tratamento do caldo, a levedura utilizada (Brexó *et al.*, 2020; Oliveira Filho, Bortoletto e Alcarde, 2016; Ribeiro *et al.*, 2017; Serafim *et al.*, 2015; Silva *et al.*, 2019).

As características físico-químicas e organolépticas da cachaça dependem de diversos fatores, como condições de fermentação e de envelhecimento. Essa bebida pode ser descrita como uma mistura de diversos compostos, aldeídos, álcoois superiores, ésteres e ácidos orgânicos em uma matriz etanol-água. A cachaça envelhecida apresenta muito mais compostos, que podem originar-se de componentes extraídos da madeira ou de reações entre os compostos da cachaça e do recipiente (Cardeal e Marriott, 2009).

O envelhecimento da cachaça é um processo opcional na produção, em que reações físico-químicas ocorrem entre a madeira e o destilado – isso melhora as propriedades organolépticas da bebida e aumenta o valor no mercado. Diferentes espécies de madeira podem agregar para a cachaça compostos de acordo com sua estrutura e composição (Bortoletto, Silvello e Alcarde, 2021). Os barris de carvalho e amburana são comumente utilizados para o envelhecimento e têm sido foco de muitos estudos (Alcarde, Souza e Belluco, 2010; Bortoletto e Alcarde, 2013; Santiago *et al.*, 2014a; 2014b; 2014c; 2016; 2017).

Quadro 1 – Limites dos parâmetros físico-químicos e dos contaminantes orgânicos inorgânicos a que a aguardente de cana e a cachaça devem obedecer.

Parâmetro	Unidade	Limite	
		Mín	Máx
Gradação Alcoólica (aguardente)	% v/v de álcool etílico a 20°C	38,0	54,0
Gradação Alcoólica (cachaça)	% v/v de álcool etílico a 20°C	38,0	48,0
Acidez Volátil	mg/100 mL de álcool anidro	-	150,00
Ésteres totais	mg/100 mL de álcool anidro	-	200
Aldeídos totais	mg/100 mL de álcool anidro	-	30
Furfural + Hidroximetilfurfural	mg/100 mL de álcool anidro	-	5
Álcool isobutílico + isoamílico + n-propílico	mg/100 mL de álcool anidro	-	360
Coefficiente de Congêneres	mg/100 mL de álcool anidro	200	650
Compostos Fenólicos totais (cachaça envelhecida)		Presente	
Álcool metílico	mg/100 mL de álcool anidro	-	20
Carbamato de etila	µg/L	-	210
Acroleína	mg/100 mL de álcool anidro	-	5
Álcool sec-butílico	mg/100 mL de álcool anidro	-	10
Álcool n-butílico	mg/100 mL de álcool anidro	-	3
Cobre	mg/L	-	5
Extrato seco	g/L	-	6

Fonte: Adaptado Brasil (2022)

3.5 Envelhecimento de bebidas

Recipientes de cerâmica e ânforas já foram utilizados no transporte para o comércio de vinho, controlado principalmente por gregos e romanos (2.000 a.C.). No entanto, esses vasilhames eram frágeis, pesados e difíceis de manusear; assim, foram criados contentores de madeira. A partir do século V, o termo ‘barril’ foi utilizado para designar esses recipientes de madeira (Martinez-Gil *et al.*, 2018). Para fabricar os barris, a madeira precisa apresentar certas

propriedades, tais como: ser resistente, ser flexível a ponto de ser dobrada e não ter defeitos que possam causar vazamentos (Le Floch, Jourdes e Teissedre, 2015).

Os barris de madeira que serviam apenas como meio de armazenamento e transporte de bebidas passaram a ser vistos como uma contribuição fundamental para o sabor e aroma final (Mosedale e Puech, 1998). O envelhecimento da cachaça, por exemplo, diminui o sabor alcoólico e a agressividade da bebida recém-distilada, aumenta a doçura e o sabor amadeirado, melhorando as características sensoriais do produto e agregando valor a ele (Alcarde, Souza e Belluco, 2010; Silvello *et al.*, 2021).

Os efeitos do processo de envelhecimento são influenciados pela espécie da madeira, pela sua região geográfica, entre outras características na fabricação do barril, pois interferem no perfil sensorial e físico-químico da bebida envelhecida. A principal contribuição da madeira no envelhecimento de bebidas destiladas é a extração de compostos da madeira e a formação de novas moléculas aromáticas por resultado da hidrólise, oxidação e reação desses compostos com a bebida (Bortoletto e Alcarde, 2013). Os compostos extraídos da madeira pelos destilados são principalmente: óleos voláteis, compostos fenólicos, substâncias tânicas, açúcares, glicerol e ácidos orgânicos não voláteis (Cardello e Faria, 2000).

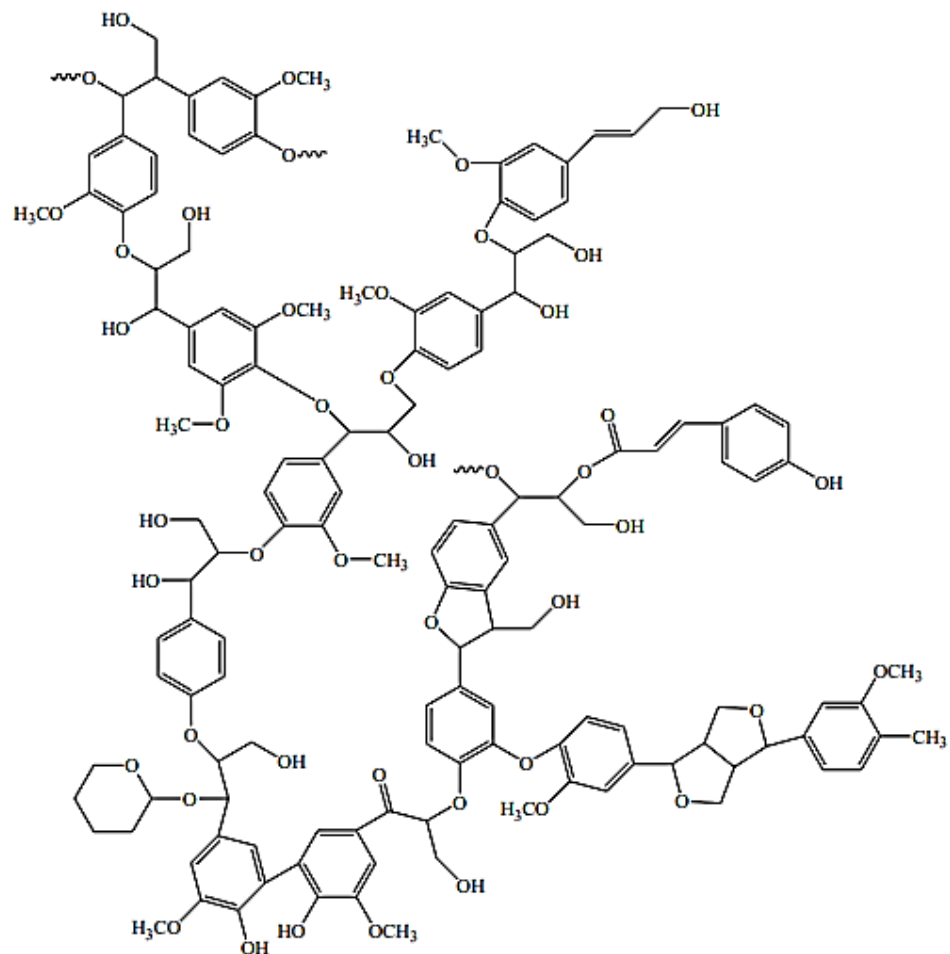
Vários compostos podem ser considerados marcadores de envelhecimento em bebidas; por exemplo, os compostos fenólicos de baixo peso molecular, que são extraídos da madeira durante o período de envelhecimento por vários mecanismos de degradação da celulose, hemicelulose e da lignina, que são os componentes majoritários da madeira (Aquino *et al.*, 2006; Castro *et al.*, 2020a).

Os barris e tonéis de madeira funcionam como uma membrana semipermeável, permitindo a passagem de água e vapores de álcool (Santiago, Cardoso e Nelson, 2017). No processo de envelhecimento em barris, há transformação estrutural da madeira promovida pela ação de ambos os solventes presentes nos destilados, água e etanol (Silvello *et al.*, 2021). Durante o envelhecimento, ocorrem transformações químicas, como a oxidação de álcoois a aldeídos, a oxidação de aldeídos a ácidos, a degradação da lignina pela etanólise, formando aldeídos aromáticos (Bortoletto e Alcarde, 2013).

As transformações do destilado durante o envelhecimento ocorrem por via aditiva e subtrativa. As vias aditivas envolvem a decomposição de macromoléculas da madeira, extração de componentes menores e oxidação de compostos. Em contraste, as vias subtrativas envolvem a evaporação de compostos voláteis, adsorção de moléculas pelas fibras de madeira e oxidação de compostos (Mendes *et al.*, 2020).

A lignina é uma macromolécula, representada na Figura 1, com diferentes tipos de ligações entre seus monômeros constituintes, guaiacil e siringil, e contém muitos pontos de ramificação (Le Floch, Jourdes e Teissedre, 2015). Nas bebidas envelhecidas, o guaiacil gera coniferaldeído, vanilina e ácido vanílico, ao passo que o siringil gera sinapaldeído, siringaldeído e ácido siríngico (Bortoletto e Alcarde, 2013).

Figura 1 – Estrutura química da lignina



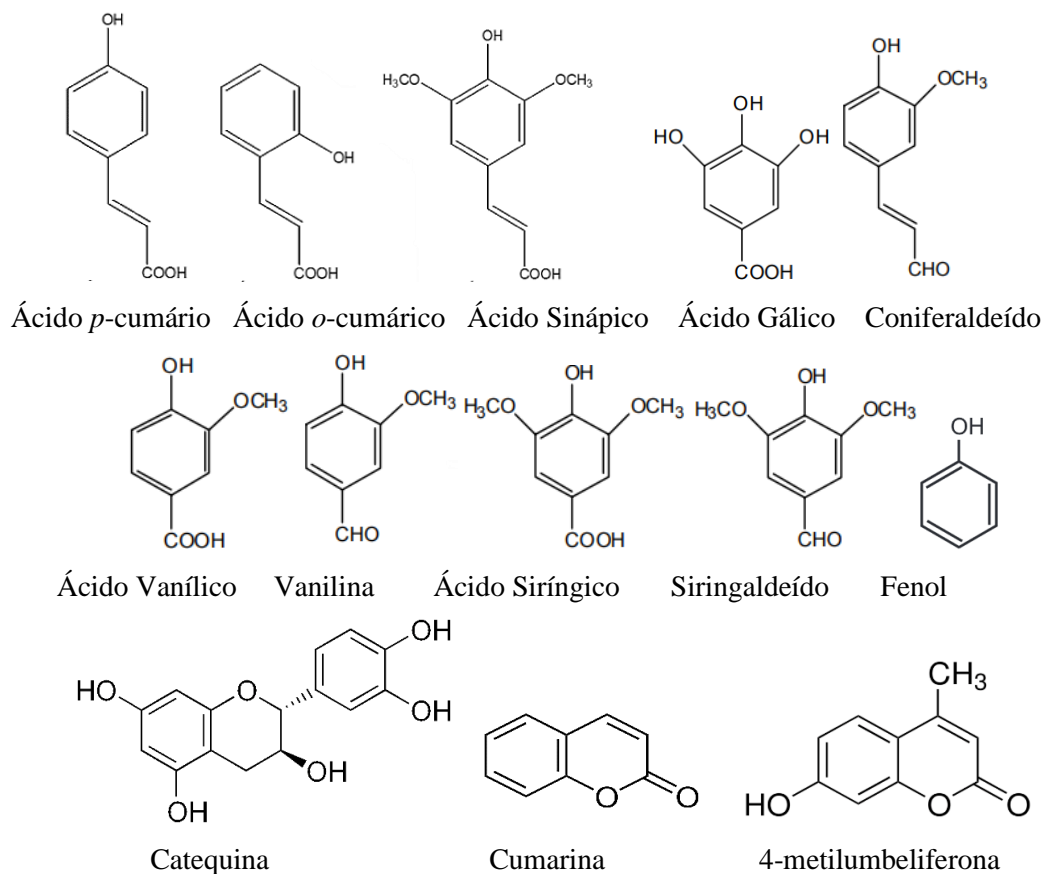
Fonte: Santiago (2016)

A celulose, principal componente da madeira, normalmente não sofre degradação pelo tratamento térmico da madeira na fabricação de barris. Já as hemiceluloses são polímeros suscetíveis à degradação, resultando em pentoses. Esses açúcares, ao degradarem, formam produtos furânicos, como o furfural e o hidroximetilfurfural (Alcarde, Souza e Bortoletto, 2014; Mosedale e Puech, 1998).

Mesmo não sendo possível determinar precisamente o tempo de envelhecimento de uma bebida apenas pela quantificação dos compostos fenólicos de baixo peso molecular, a determinação deles pode ser indicativo de autenticidade, pois esses compostos não são encontrados em cachaças não envelhecidas. Portanto, é uma maneira de controlar a qualidade da bebida, diferenciando, por exemplo, cachaças não envelhecidas com adição de corante caramelo, de cachaças que passaram pelo envelhecimento. Com isso, a presença ou ausência de marcadores de envelhecimento na bebida pode revelar fraude ou atestar sua qualidade (Aquino *et al.*, 2006).

Há vários compostos fenólicos que são incorporados à cachaça no processo de envelhecimento, os que foram analisados neste trabalho estão apresentados na Figura 2.

Figura 2 – Compostos Fenólicos analisados por HPLC



Fonte: Adaptado de Santiago (2016)

3.5.1 Alterações na bebida importantes para o consumidor

A caracterização dos destilados envelhecidos depende da sua composição química, resultante da interação dos compostos da matriz alcoólica e do barril de madeira. Ocorre durante o envelhecimento a extração direta de compostos de madeira, a decomposição de macromoléculas de madeira, a perda de compostos voláteis, reações dos compostos extraídos e dos componentes do destilado e interações da madeira com os componentes de bebidas. Isso afeta o visual, a cor, o aroma e diminui o sabor alcóolico e aumenta o dulçor da bebida (Carvalho *et al.*, 2020; Silvello *et al.*, 2021).

Além da variedade de madeira utilizada para o envelhecimento, a idade, o tamanho, o número de vezes que foi usado, se foi usado para armazenar outra bebida anteriormente, o tempo de envelhecimento e o local de armazenamento dos barris influenciam na extração dos compostos (Anjos *et al.*, 2011b; Moreira, Netto e de Maria, 2012).

Durante o envelhecimento em barris de madeira, quanto maior o tempo de armazenamento, maior é a extração dos componentes da madeira. Consequentemente, há aumento na quantidade de matéria seca, já que taninos e compostos fenólicos chegam até 40%, e espera-se que a intensidade da cor da bebida envelhecida seja proporcional à extração (Santiago *et al.*, 2014c; 2020).

A fim de mostrar que a caracterização da cachaça, do ponto de vista químico, apesar de ser muito relevante, necessita ser complementada pelo conhecimento dos atributos sensoriais da bebida, Odello e colaboradores (2009) compararam cachaças comerciais de vários estados envelhecidas e não envelhecidas. Os parâmetros oleosidade, intensidade de cor amarela, calor, ardor, dulçor, acidez, maciez/suavidade, amargor, floral, frutado, madeira e álcool foram avaliados. As cachaças mais bem classificadas foram as envelhecidas em barris de carvalho por um período não inferior a 24 meses. Os autores afirmaram que é fundamental a definição das substâncias de impacto sensorial que compõem uma bebida destilada para o monitoramento da produção, da modificação de suas características e para o controle da qualidade.

Os compostos fenólicos relacionam-se a alguns aromas específicos, como o coniferaldeído (aroma de canela), vanilina (aroma de baunilha), ácido vanílico remete a creme e baunilha, siringaldeído (aroma de pimenta) (Silvello *et al.*, 2021). O sabor também se relaciona com compostos fenólicos, como a cumarina e a 4-metilumbeliferona, que remetem ao sabor amargo (Maia *et al.*, 2023; Winstel, Gautier e Marchal, 2020). Os compostos sozinhos podem não interferir tanto na bebida, mas a presença deles juntos pode ter efeitos sinérgicos,

aditivos, ou até mesmo ter sua percepção reduzida; tal fenômeno já foi observado em vinhos (Winstel, Gautier e Marchal, 2020).

O ácido gálico é um composto não volátil extraído diretamente da madeira e derivado dos taninos hidrolisáveis da madeira, está ligado à viscosidade e às características “corpo” e “oleosidade” e ao sabor adstringente (Bortoletto, Correa e Alcarde, 2016; Queiroz, Moraes e Nascimento, 2002).

O envelhecimento geralmente aumenta a aceitabilidade dos consumidores. Alcarde, Souza e Belluco (2010), avaliando a composição química e a aceitação sensorial de bebidas envelhecidas em diferentes madeiras e de uma aguardente branca, observaram que as aguardentes envelhecidas em tonéis de carvalho e de amburana assemelharam-se estatisticamente na composição físico-química. Com relação ao sensorial, a bebida branca recebeu as menores notas de sabor e aroma; já aguardente envelhecida em carvalho foi a que apresentou a melhor aceitação sensorial pelos provadores, e a amburana estava entre as madeiras nacionais que propiciaram as melhores qualidades sensoriais à bebida.

Rota, Piggott e Faria (2013), estudando o perfil sensorial de cachaças envelhecidas em carvalho, observaram que o maior tempo de envelhecimento provocou aumento significativo ($p \leq 0,05$) nos descritores: cor amarela, corpo aparente, aroma amadeirado, de açúcar mascavo, de banana, de mel, de baunilha e de cravo, sabor amargo, amadeirado, de mel e sabor de cravo. Entretanto, houve uma diminuição significativa no aroma alcoólico, de melaço e aroma fermentado, na pungência, no sabor salgado e alcoólico, tanto em amostras tradicionais como em bidestiladas.

Cardello e Faria (1998) compararam bebidas recém-destiladas e envelhecidas em tonéis de carvalho por períodos de 12 a 48 meses, avaliando as modificações na bebida e a aceitação de consumidores. Concluíram, que com maior tempo de envelhecimento da bebida, houve aumento da coloração amarela, do aroma de madeira, do aroma de baunilha, da doçura inicial e residual, do sabor de madeira inicial e residual, da adstringência e da acidez. Ocorreu diminuição do aroma e do sabor alcoólico inicial e residual e da agressividade. Diante disso, houve aumento da aceitação em relação a aroma, sabor, impressão global e cor.

Os atributos sensoriais de cachaças mineiras envelhecidas em barris de madeira foram comparados aos das cachaças aromatizadas produzidas em Morretes no Estado do Paraná. As amostras de Morretes aromatizadas com abacaxi, laranja, canela, maracujá e banana apresentam sabor adocicado semelhante às amostras mineiras envelhecidas em barris de carvalho e barril

de umburana. Estas assemelham-se no cheiro de madeira às cachaças com abacaxi, pêsego, maracujá, gengibre e cataia (Cruz *et al.*, 2020).

Em outro estudo similar de análise sensorial, Zanini e colaboradores (2023) observaram que as cachaças de Morretes aromatizadas com maracujá, banana, milho, catuaba e cataia apresentaram atributos sensoriais cheiro, sabor doce e sabor alcoólico similares aos das cachaças mineiras envelhecidas em barris de umburana. Cachaça aromatizada com laranja e gengibre assemelharam-se à cachaça envelhecida em carvalho no sabor amargo e no cheiro de caramelo. Com relação ao cheiro de madeira, a cachaça aromatizada com gengibre foi semelhante à cachaça mineira envelhecida em barris de carvalho e produzida em alambique. O sabor adstringente foi semelhante entre a cachaça aromatizada com laranja e a envelhecida em barril de carvalho.

3.6 Carvalho

O carvalho (Figura 3), pertence ao gênero *Quercus* e à família Fagacea, é a madeira mais utilizada na fabricação de barris para envelhecimento de bebidas alcoólicas, pois possui o maior número de propriedades desejáveis ao processo, como cor, cheiro, durabilidade natural, permeabilidade, trabalhabilidade, densidade e resistência mecânica. Pode ser encontrada principalmente nas zonas temperadas do hemisfério norte, chegando ao sul até a América Central e Equador (Martinez-Gil *et al.*, 2018). No entanto, o carvalho não é uma madeira nativa brasileira e precisa ser importado da Europa ou da América do Norte, o que gera custos adicionais à produção da cachaça.

Figura 3 – Árvore de *Quercus* sp.



Fonte: Buch (2007)

3.7 Amburana

As madeiras nativas brasileiras podem ser uma opção para os produtores de cachaça, são facilmente encontradas e podem ser transferidos para a bebida compostos específicos de cada tipo de madeira (Bortoletto e Alcarde, 2013). Além disso, é interessante associar os avanços na tecnologia da cachaça com a valorização da diversidade vegetal brasileira (Maia *et al.*, 2023).

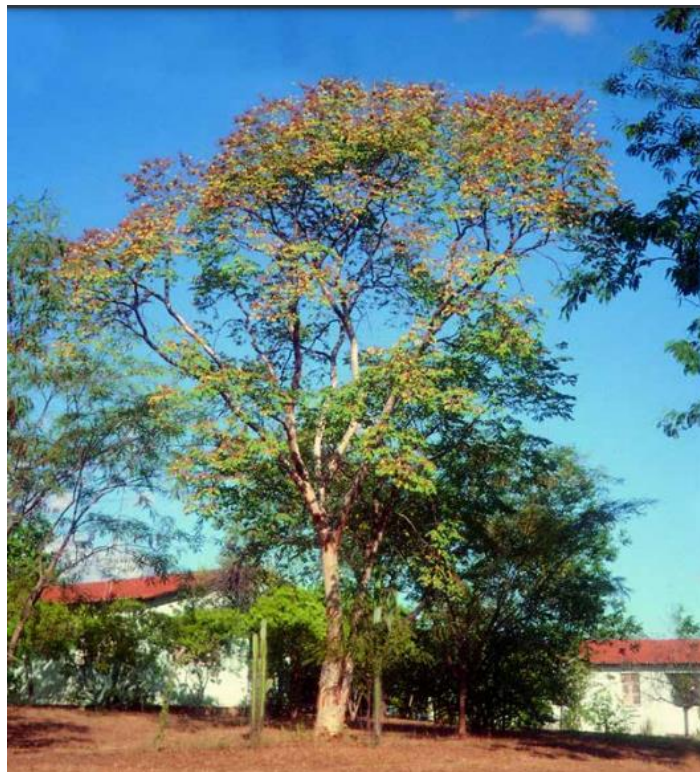
Entre as variadas madeiras de origem brasileira, a amburana (Figura 4) (*Amburana cearensis*) é uma das espécies que tem sido estudada quanto ao envelhecimento de cachaça. Pertencente à família Leguminosae Papilonoideae (Fabaceae), é popularmente conhecida como Amburana, Cerejeira, Cumaru-do-ceará, Cumaré, Cumaru-das-caatingas, Imburana-de-cheiro, Umburana, entre outros (Canuto e Silveira, 2006; Maia *et al.*, 2023).

Apesar de ser considerada nativa do sertão nordestino, a *Amburana cearensis* pode ser encontrada em quase toda a América do Sul. É uma árvore frondosa que pode atingir 15 m de

altura, com flores brancas, vagem achatada e casca vermelho-acastanhada. Possui odor agradável devido à presença de cumarinas (Canuto e Silveira, 2006)

A adoção do nome científico para referir à madeira utilizada no envelhecimento é muito importante, pois no Brasil os nomes populares geralmente são aplicados a várias espécies vegetais diferentes (Maia *et al.*, 2022).

Figura 4 – Árvore de *Amburana cearensis*



Fonte: Coradin, Camillo e Pareyn (2018)

3.8 Blend

O termo blend vem do verbo em inglês *to blend* que significa misturar. É um termo usado em várias bebidas, como no vinho, no qual há a mistura de tipos de uvas; no uísque, a mistura de grãos e, na cachaça, a mistura de bebidas de diferentes idades ou envelhecidas em mais de uma madeira. Os blends são feitos com a intenção de obter bebidas melhores e mais agradáveis do que as individuais que originaram a mistura (Novo, 2020).

No Brasil, não há uma legislação para blends de cachaças envelhecidas quanto às proporções permitidas para misturas das bebidas envelhecidas em diferentes madeiras. Na legislação brasileira, o termo “blended whisky” é aplicado quando a bebida for obtida pela

mistura de, no mínimo, 30% de destilado alcoólico simples de malte envelhecido, ou "malt whisky", sendo o restante formado por destilados alcoólicos simples de cereais, álcool etílico potável de origem agrícola ou ambos, envelhecidos ou não (Brasil, 2009).

De acordo com Novo (2020), blend é a mistura de bebidas provenientes de duas ou mais origens em um único recipiente, ao passo que a prática, utilizada por alguns produtores, de envelhecer uma bebida por um período no barril de uma madeira e posteriormente mais um tempo no barril de outra madeira é denominado envelhecimento sequencial.

No mercado brasileiro, encontra-se a venda cachaças com blends envolvendo cachaças envelhecidas em até mais de duas madeiras. Neste estudo, o termo blend é para denominar uma mistura de uma cachaça envelhecida em barril de carvalho e outra envelhecida em barril de amburana.

3.9 Análise multivariada

A análise multivariada pode ser empregada para caracterização de diversos produtos alimentares, como a cachaça e outras bebidas alcoólicas. Para as bebidas envelhecidas, é uma técnica interessante que possibilita, juntamente com as outras técnicas experimentais, conhecer o perfil físico-químico e identificar compostos marcadores químicos (Zacaroni *et al.*, 2014).

A ideia central da Análise dos Componentes Principais (PCA) é reduzir a dimensionalidade de um conjunto de dados, explicando a estrutura de variância. Isso é conseguido pela transformação linear do conjunto de dados original de variáveis em um número menor de componentes principais (PCs) significativos não correlacionados. Geometricamente, essa transformação representa a rotação do sistema de coordenadas original, e a direção da variância residual máxima é dada pelo primeiro eixo PC. O segundo PC, ortogonal ao primeiro, possui a segunda variância máxima e assim por diante. Dessa forma, projeções preservando quantidades máximas de informações estatísticas podem ser visualizadas para apresentar um estudo mais detalhado da estrutura dos dados (de Souza *et al.*, 2007).

A análise hierárquica de agrupamento (HCA) é usada com o objetivo de verificar as semelhanças relativas entre as amostras (distância Euclidiana), sendo um método qualitativo de classificação de padrões baseado na criação de clusters estruturados em árvore (dendrograma) de objetos de dados (amostras), de acordo com as distâncias entre seus perfis. O HCA começa encontrando o par de casos mais próximo e os combina para formar um cluster. O algoritmo prossegue um passo de cada vez, juntando pares de casos, pares de clusters ou um caso com um

cluster, até que todos os casos estejam em um cluster. As etapas são apresentadas como um dendrograma, que representa os agrupamentos de similaridade entre objetos (amostras). O método é hierárquico porque, uma vez que dois casos são unidos em um cluster, eles permanecem unidos (de Souza *et al.*, 2007).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Obtenção das amostras de cachaça

As amostras de cachaças foram obtidas comercialmente na região sul do estado em Minas Gerais - Brasil. Ao todo, foram obtidas e coletadas quinze amostras; apenas duas amostras de um mesmo produtor e as demais de diferentes produtores, todas com volume máximo variando entre 1 a 2 litros. Foram analisadas dez amostras de cachaças envelhecidas em barris de Carvalho (*Quercus* sp.) (sem especificação de origem) (1C a 10C) e cinco amostras de cachaças envelhecidas em Amburana (*Amburana cearensis*) (1A a 5A). Os dados fornecidos sobre o envelhecimento estavam no rótulo das bebidas, e não existiam especificações do tempo de envelhecimento, do tipo de tosta utilizado, do tempo de uso e do volume máximos dos tonéis.

Um blend (AC) foi produzido, a partir de uma mistura das bebidas envelhecidas em tonéis de carvalho e amburana, ambas as amostras (3C e 5A) do mesmo produtor, para efeito de comparação quanto à sua qualidade diante das bebidas envelhecidas em apenas um tipo de madeira. A partir da definição de blended whisky, preparou-se o blend das cachaças envelhecidas com 70% de carvalho e 30% de amburana, a maior proporção foi da bebida em carvalho, pois é a madeira mais utilizada para envelhecimento de cachaça e apresenta na literatura grandes mudanças organolépticas para as bebidas.

4.2 Análises físico-químicas e fenólicas das amostras de cachaças/aguardentes

As análises físico-químicas e cromatográficas das cachaças envelhecidas em carvalho, e em amburana e do blend foram realizadas no Laboratório de Análise de Qualidade de Aguardente, Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.

Os parâmetros grau alcoólico, acidez volátil, extrato seco, ésteres, aldeídos, álcoois superiores, furfural, metanol, cobre, acroleína foram analisados seguindo as especificações

exigidas pelo Ministério de Agricultura e Pecuária (Mapa), estabelecidas na Instrução Normativa nº 24, de 8 de setembro de 2005.

Para a determinação dos compostos fenólicos totais, foi realizada a análise espectrofotométrica pelo teste de Folin-Ciocalteu que determina o teor fenólico total medindo a capacidade redutora das amostras, e para a quantificação de 13 compostos fenólicos, a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a um detector de arranjo de diodo foi empregada.

4.2.1 Grau Alcoólico

O grau alcoólico foi determinado pela destilação de 250 mL das amostras. O destilado foi usado para medir o grau alcoólico pelo uso do densímetro eletrônico da marca Gibertini (DensiMat) a 20°C.

4.2.2 Acidez Volátil

A acidez volátil foi determinada por meio de extração dos ácidos voláteis utilizando-se a técnica de arraste a vapor de água em destilador eletrônico da marca Gibertini. Os destilados foram titulados com hidróxido de sódio 0,1 mol. L⁻¹, em presença de fenolftaleína 1%. Os resultados foram expressos em miligramas de ácido acético por 100 mL de álcool anidro.

4.2.3 Extrato Seco

O extrato seco das amostras foi determinado utilizando métodos gravimétricos. Em uma cápsula de alumínio previamente pesada em balança analítica, foi adicionada uma alíquota de 25 mL da amostra sem redestilar. Posteriormente, ocorreu a evaporação em banho-maria a 95°C, durante 3 horas. Após esse período, as cápsulas foram levadas à estufa a 100°C por 30 minutos. O material foi resfriado em dessecador e o resíduo sólido remanescente foi pesado em balança analítica. Os resultados foram expressos em gramas de extrato seco por litro da amostra.

4.2.4 Ésteres

A determinação dos ésteres foi realizada por meio da titulação dos ácidos carboxílicos obtidos por transesterificação dos ésteres presentes nas amostras. A quantificação dos ésteres foi realizada com base em sua hidrólise alcalina, seguida da titulação dos ácidos liberados, com solução padronizada de hidróxido de sódio 0,1 mol/L. Os resultados obtidos foram expressos em miligramas de acetato de etila por 100 mL de álcool anidro.

4.2.5 Aldeídos

Os aldeídos foram determinados por meio de métodos iodométricos, titulando-se o SO₂ produzido durante a análise. A quantidade de aldeídos presentes nas amostras foi expressa em gramas de aldeído acético por 100 mL da amostra ou por 100 mL de álcool anidro.

4.2.6 Análises de álcoois superiores e metanol

Os álcoois superiores e o metanol foram determinados por meio de cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama, segundo o método de Vilela *et al.*, (2007) e Barbosa *et al.*, (2022). As características do cromatógrafo gasoso são: marca Perkin Elmer (Clarus 580), autoamostrador com detector de ionização de chama e coluna DB-WAX (30 mm x 0,25 mm x 0,25 µm). Os reagentes e os padrões utilizados foram todos de grau analítico para cromatografia. A curva analítica foi preparada de uma solução de 4 g/L em etanol 40%. No cromatógrafo a gás, a coluna inicia a uma temperatura de 35°C, elevando-a até atingir 140°C, a temperatura do injetor foi a 150°C e o detector a 170°C, com um fluxo de análise de 1,4 mL/min, no modo Split 1:10.

4.2.7 Furfural e Hidroximetilfurfural

A quantificação do furfural e hidroximetilfurfural foi realizada pela adição de anilina e ácido acético glacial às amostras, efetuando medidas espectrofotométricas a 520 nm, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-1601 PC. As quantidades desse composto foram obtidas pela construção de curvas analíticas de soluções-padrão de furfural em etanol. Os resultados obtidos foram expressos em miligramas de furfural por 100 mL de álcool anidro.

4.2.8 Cobre

O cobre foi quantificado por meio de medidas espectrofotométricas na região visível do espectro (Shimadzu UV-1601 PC) a 546 nm, comparando a valores de absorbância referentes a uma curva analítica previamente construída, utilizando sulfato de cobre como padrão primário. A análise de cobre ocorre após redução do Cu^{2+} presente na bebida a Cu^+ , formando, posteriormente, um complexo colorido com a solução de 2,2-diquinolilo em álcool isoamílico. Os resultados obtidos foram expressos em miligrama por litro de amostra.

4.2.9 Acroleína

A quantificação de acroleína foi realizada de acordo com o método de Nascimento *et al.*, (1997) e Zacaroni *et al.*, (2011). As amostras de cachaça foram derivatizadas pela formação de 2,4-dinitrofenilhidrazona, sem tratamento prévio. Após a filtração através de membranas, 20 μL de cada amostra e o padrão foram injetados em sistema HPLC Shimadzu, equipado com duas bombas de alta pressão modelo SPD-M20A, um degaseificador modelo DGU-20A3 e interface modelo CBM-20A, com o injetor automático modelo SIL-10AF e o detector de arranjos de diodos (DAD) a 365 nm, em fluxo de 0,9 mL min^{-1} . A coluna utilizada foi Agilent-Zorbax Eclipse XDB-C18 (250 \times 4,6 mm \times 5 μm) acoplada a uma pré-coluna Agilent-Zorbax Eclipse XDB-C18 4-Pack (12,5 \times 4,6 mm \times 5 μm) usada para separação. A fase móvel utilizada foi composta por solução de água com ácido acético (98:2% v/v), como solvente A e metanol (solvente B). O sistema de eluição foi um gradiente de 0 a 3 min (70 -85% B); 3–10 min (85%–80% B); 10 a 12 min (80 -70% B); 12 a 15 min (70 -70% B).

4.2.10 Carbamato de etila (CE)

A análise de CE foi realizada de acordo com o método proposto por Anjos *et al.*, (2011a) e Machado *et al.*, (2013), utilizando o mesmo sistema HPLC descrito anteriormente. A análise consiste na derivação prévia da amostra, com uma solução de xantidrol 0,02 mol/L, permitindo a detecção do carbamato. As separações foram realizadas empregando-se uma coluna Agilent - Zorbax Eclipse AAA (4,6 x 150 mm, 5 μm) conectada a uma pré-coluna Agilent - Zorbax Eclipse AAA 4-Pack (4,6 x 12,5 mm, 5 μm), acoplada a um detector de fluorescência (FLD) modelo RF-10AXL. Os comprimentos de onda de excitação e emissão empregados foram 233

e 600 nm, respectivamente. O fluxo utilizado em toda a análise foi de $0,75 \text{ mL min}^{-1}$ e o volume injetado das amostras e do padrão foi de $20 \mu\text{L}$. A eluição foi realizada em sistema do tipo gradiente: 0 a 5 min (40-60% B); 5 a 10 min (60-70% B); 10 a 18 min (70-80% B); 18 a 19,5 min (80-90% B); 19,5 a 25 min (90-40% B); 25 a 30 min (40% B). A fase móvel foi composta por solução de acetato de sódio 20 mM (Solvente A) e acetonitrila (Solvente B).

4.2.11 Compostos fenólicos totais

A análise foi realizada utilizando-se o método de Folin-Ciocalteu modificado (Anjos *et al.*, 2011b; Lin *et al.*, 2005; Santiago *et al.*, 2014b; Singleton e Rossi, 1965). A 1 mL da amostra, foram adicionados 1 mL de etanol 40% e 5 mL de água destilada. Agitou-se, adicionou-se 0,5 mL da solução de Folin-Ciocalteu 50% e, após 5 minutos, 1 mL de solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) 5% foi adicionado à mistura reacional. Após agitação, os tubos foram deixados em repouso por 60 minutos. Decorrido esse tempo, realizaram-se leituras espectrofotométricas a 725 nm (Shimadzu UV-1601 PC). As concentrações foram determinadas por meio da construção de uma curva analítica utilizando-se diferentes concentrações de ácido gálico em etanol 40%.

4.2.12 Compostos fenólicos por HPLC

A análise de compostos fenólicos em cachaças armazenadas em barris de carvalho e amburana foi realizada conforme método proposto por Anjos *et al.* (2011b), e Santiago *et al.*, (2014a). Os treze padrões utilizados neste trabalho foram: fenol, ácido gálico, ácido vanílico, ácido siríngico, vanilina, siringaldeído, coniferaldeído, ácido sinápico, 4- metilumbeliferona, cumarina, ácido *o*-cumárico, ácido *p*-cumárico e catequina, com pureza >99% obtidos da Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO - EUA) e da Acros Organics (New Jersey, EUA).

Os compostos fenólicos foram avaliados em um HPLC Shimadzu equipado com duas bombas de alta pressão modelo SPD-M20A, um desgaseificador modelo DGU-20A3, uma interface modelo CBM-20A, um amostrador automático modelo SIL-10AF e um detector de arranjo de diodos (DAD). Uma coluna Agilent-Zorbax Eclipse XDB-C 18 ($4,6 \times 250 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$) conectada a uma pré-coluna Agilent-Zorbax Eclipse XDB-C 18 ($4,6 \times 12,5 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$). A fase móvel foi composta por metanol grau HPLC (Merck), ácido acético glacial (JT Baker) e água tipo I obtida em sistema Milli-Q. O solvente A foi composto por ácido acético a 2% em

água e o solvente B foi composto por metanol-água-ácido acético (70:28:2 v/v). As amostras e padrões foram eluídos com o seguinte gradiente: 0–25 min (0–40% B); 25–40 min (40–55% B); 40–50 min (55–100% B); 50–60 minutos (100–0% B). O comprimento de onda utilizado foi de 280 nm, a vazão foi de 0,8 mL/min e o volume injetado foi de 20 µL.

As amostras e padrões foram filtrados por meio de membrana de polietileno de 0,45 µm (Millipore) e injetados diretamente no sistema cromatográfico. As injeções dos padrões e amostras foram realizadas em triplicata, e as identidades dos analitos foram confirmadas pelo tempo de retenção e perfil de pico das amostras comparadas com os padrões.

O método de padronização externa foi utilizado para quantificação. Para a construção das curvas de calibração, foram realizadas diluições de uma solução intermediária contendo uma mistura de todos os padrões, sendo essa solução preparada por diluição de soluções estoque previamente preparadas. As concentrações dos padrões na solução intermediária foram ácido gálico (6,80 mg/L), catequina (11,61 mg/L), ácido vanílico (6,73 mg/L), fenol (3,76 mg/L), ácido siríngico (7,93 mg/L), vanilina (6,08 mg/L), siringaldeído (7,29 mg/L), ácido p-cumárico (6,56 mg/L), ácido sinápico (8,97 mg/L), cumarina (5,85 mg/L), 4-metilumbeliferona (7,05 mg/L) e ácido o-cumárico (6,56 mg/L) e coniferaldeído (7,12 mg/L).

Os limites de detecção e quantificação foram estimados utilizando-se os parâmetros da curva analítica. Os valores encontrados para limite de detecção e quantificação dos compostos fenólicos variaram de 0,02 a 0,04 mg/L e de 0,07 a 0,14 mg/L, respectivamente.

4.3 Análise estatística

Todas as análises foram realizadas em triplicata, e os resultados expressos como média \pm desvio padrão.

Foi utilizado o Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC) em esquema de parcelas subdivididas no espaço. Os dados obtidos nas análises foram submetidos à análise de variância, sendo as médias comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade, por meio do programa SISVAR (Ferreira, 2014).

4.4 Análise multivariada PCA e HCA

Os resultados obtidos nas análises físico-químicas e na análise de compostos fenólicos por HPLC foram normalizados e, posteriormente, submetidos à Análise dos Componentes

Principais (PCA) e análise hierárquica de agrupamento (HCA). As análises foram realizadas utilizando-se o programa R.

5 RESULTADOS

5.1 Resultados análises físico-químicas

Os resultados obtidos pelas análises físico-químicas das amostras mostraram que os teores encontrados de acidez volátil, de ésteres, de aldeídos, de furfural, de álcoois superiores, de extrato seco e dos contaminantes em todas as bebidas deste trabalho estavam dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores médios dos Parâmetros físico-químicos das cachaças envelhecidas em Carvalho(C), Amburana(A) e o Blend (AC)

Parâmetros	1C	2C	3C	4C	5C	6C	7C	8C	9C	10C	1A	2A	3A	4A	5A	AC
Grau alcoólico ¹	40,66 ±0,02h	39,14 ±0,01k	41,20 ±0,01g	38,91 ±0,02l	42,54 ±0,00d	49,80 ±0,03a	41,29 ±0,04f	43,19 ±0,00c	40,20 ±0,04j	43,74 ±0,04b	38,58 ±0,01E	41,51 ±0,04B	42,23 ±0,02A	42,13 ±0,00A	39,84 ±0,17D	40,52 ±0,02iC
Acidez Volátil ²	53,35 ±2,57h	73,44 ±0,03d	46,42 ±0,02i	89,00 ±0,05c	102,62 ±0,00a	57,44 ±0,04e	54,70 ±0,05gh	45,32 ±0,00i	56,42 ±0,00fg	99,82 ±0,09b	69,80 ±0,02C	36,23 ±0,00F	74,40 ±0,00B	78,13 ±0,01A	40,63 ±0,17E	46,67 ±2,66iD
Ésteres ²	41,02 ±0,02e	39,45 ±1,58e	39,81 ±0,01e	52,21 ±0,03c	60,20 ±0,00b	62,07 ±0,04b	17,11 ±0,01g	39,88 ±1,44e	48,55 ±0,07d	101,46 ±0,09a	43,22 ±0,01C	29,76 ±0,03F	62,69 ±0,00B	64,93 ±0,01A	30,33 ±0,13E	37,06 ±0,02fD
Aldeídos ²	15,61 ±0,01c	17,30 ±0,01a	7,53 ±0,00j	15,96 ±0,00b	11,10 ±0,00g	15,08 ±0,01d	14,55 ±0,01e	11,93 ±0,00f	2,59 ±0,00k	10,00 ±0,00h	9,87 ±0,00B	9,94 ±0,035B	11,53 ±0,00A	11,55 ±0,00A	8,43 ±0,22C	7,97 ±0,37iD
Furfural ²	0,88 ±0,06h	1,03 ±0,01g	2,40 ±0,01b	1,51 ±0,04e	0,64 ±0,00i	0,80 ±0,01h	3,52 ±0,02a	1,27 ±0,00f	2,20 ±0,10c	0,88 ±0,01h	0,31 ±0,00E	0,54 ±0,00C	0,41 ±0,00D	0,51 ±0,00C	0,70 ±0,02B	1,62 ±0,12dA
n-propílico ²	111,56 ±2,75a	105,75 ±1,14b	39,91 ±0,06g	62,47 ±0,14de	51,80 ±0,52f	50,59 ±0,56f	58,63 ±1,25e	42,07 ±0,06g	65,34 ±0,00d	74,01 ±0,00c	140,56 ±6,50A	119,5 ±4,67B	75,41 ±0,00C	72,59 ±0,00D	38,04 ±0,15E	39,34 ±1,00gE
Isobutílico ²	64,31 ±1,81a	58,86 ±0,76b	19,33 ±3,58f	36,25 ±0,22e	45,88 ±0,45cd	44,86 ±0,89d	35,10 ±0,42e	48,43 ±0,20c	44,12 ±0,00d	60,41 ±0,00b	87,98 ±6,18A	72,72 ±3,43B	60,28 ±0,00C	60,53 0,36C	18,62 ±2,59D	19,11 ±3,00fD
Isoamílico ²	108,46 ±3,21ab	115,05 1,31a	45,26 ±0,85e	67,87 ±0,57d	82,33 ±3,11c	85,63 ±1,10c	42,97 ±1,42e	80,00 ±1,00c	78,13 ±0,00c	103,56 ±0,00b	112,3 ±3,68A	96,31 ±5,57C	103,65 ±4,61B	103,46 ±1,51B	39,27 ±0,39D	43,47 ±0,40eD
Álcoois Superiores* ²	284,73 ±7,77a	279,65 ±3,20a	104,51 ±2,03f	166,59 ±0,93d	180,00 ±4,07cd	181,08 ±2,55cd	136,70 ±3,09e	170,50 ±1,25d	187,59 ±0,00c	237,98 ±0,00b	340,80 ±16,36 ^a	288,59 ±13,68B	239,33 ±8,56C	236,57 ±3,11C	95,90 ±2,07D	101,92 ±2,04fD
Congêneres** ²	395,58 ±5,18c	410,85 ±1,67b	200,68 ±2,02i	325,29 ±0,81e	354,56 ±4,08d	316,56 ±2,62e	226,57 ±3,03h	268,88 ±2,67g	297,69 ±0,00f	450,93 ±0,00a	463,99 ±16,39 ^a	365,05 ±13,39C	388,35 ±8,67B	391,69 ±3,08B	176,01 ±1,98E	198,48 ±2,00iD
Extrato Seco ³	0,57c	0,48d	3,15b	0,22g	0,22g	0,47e	0,19i	0,03j	0,32f	0,20h	0,90C	0,72D	0,51F	0,60E	3,21B	3,24aA

1 = % v/v a 20°C, 2 = mg/100mL a.a., 3 = g/L; *Álcoois superiores: Isobutílico + Isoamílico + n-propílico.; **Congêneres: Acidez volátil + ésteres + aldeídos + furfural+hidroximetilfurfural + álcoois superiores; Médias de tratamentos seguidas pela mesma letra minúscula e da mesma letra maiúscula nas linhas não diferem entre si pelo Teste Tukey, ao nível de 5% de probabilidade. Minúsculas Carvalho e Maiúsculas Amburana

Fonte: Do autor (2024)

A acidez volátil, expressa em ácido acético, possui o limite máximo de 150mg/100mL de álcool anidro permitido para cachaças de acordo com a legislação, todas as amostras do estudo apresentaram concentração inferior ao limite. A legislação mantém alto o limite máximo de acidez volátil, a fim de proteger a bebida envelhecida, pois a acidez aumenta com o processo de envelhecimento. Uma cachaça de baixa acidez inicial pode mostrar pouco tempo de maturação, mas o aumento da acidez volátil não desqualifica o produto sensorialmente (Alcarde, Souza e Belluco, 2010).

Os ésteres totais, expressos em acetato de etila, apresenta de acordo com o Mapa o limite máximo de 200mg/100mL álcool anidro. Os ésteres são produzidos pela levedura durante a fermentação por meio da reação de esterificação do etanol com ácido acético e durante o processo de envelhecimento pela esterificação dos ácidos graxos com etanol. No entanto, todas as amostras apresentaram concentração dentro do limite estabelecido.

Os aldeídos totais são representados pelo acetaldeído e todas as amostras analisadas apresentaram concentração dentro do limite máximo permitido de 30mg/100mL de álcool anidro estabelecido na legislação. Os aldeídos, principalmente o acetaldeído, são coprodutos da fermentação alcoólica. Durante o envelhecimento, ocorrem reações químicas em que os aldeídos das bebidas formam acetais. O equilíbrio entre acetais e aldeídos é importante, pois os aldeídos costumam ser desagradáveis e pungentes e os acetais são agradáveis e frutados (Santiago *et al.*, 2016).

A soma de furfural e hidroximetilfurfural de todas as amostras ficaram abaixo do limite máximo de 5mg/100mL de álcool anidro. Esses compostos conferem aroma adocicado e amendoado às bebidas. O tratamento térmico dos barris, a queima da palha da cana e a temperatura inadequada durante a destilação influenciam na formação desses compostos (Bortoletto, Silvello e Alcarde, 2021; Masson *et al.*, 2007).

Não há limite máximo estabelecido na legislação para extrato seco. Porém, o limite de 6 g/L de amostra, referente à sacarose que pode ser adicionada à cachaça e à aguardente, foi empregado como referência para o limite de extrato seco neste trabalho. Considerando isso, todas as amostras estavam dentro desse limite estabelecido.

A amostra 6C apresentou a média de 49,80% v/v na análise do grau alcoólico, o que está acima do máximo estabelecido na legislação de 48% v/v para cachaça, mas resultado dentro do limite máximo de 54% v/v do parâmetro para aguardente. Catão e colaboradores (2011) observaram aumento do grau alcóolico das amostras analisadas no Planalto Central do Brasil, pois a madeira dos barris pode sofrer alterações por causa da umidade relativa e da temperatura

ambiente. Em ambiente de baixa umidade relativa, a perda de água é favorecida, aumentando o grau alcoólico; já a alta umidade favorece a perda de álcool pelo barril, reduzindo o teor alcoólico.

A amostra 5A apresentou a concentração média de congêneres de 176,01mg/100mL de álcool anidro, estando abaixo do valor mínimo de 200mg/100mL de álcool anidro estabelecido na legislação. Os congêneres ou compostos secundários são obtidos pela soma de acidez volátil + ésteres + aldeídos + furfural+hidroximetilfurfural + álcoois superiores (Soma dos álcoois isobutílico + isoamílico + n-propílico). A amostra 3C apresentou uma concentração média de congêneres de 200,68mg/100mL de álcool anidro, valor pouco acima do mínimo de 200mg/100mL estabelecido na legislação. Como essas amostras que foram usadas para produção do blend, este também apresentou o resultado pouco abaixo do mínimo para congêneres, ficando com a concentração média de 198,48mg/100mL, resultado que não diferiu estatisticamente dos congêneres da bebida 3C.

Pelo resultado das análises, nota-se que os parâmetros álcoois isobutílico, isoamílico e n-propílico dessas amostras 3C, 5A e o blend apresentaram valores baixos. Os álcoois superiores constituem o maior grupo de substâncias voláteis nas bebidas destiladas e, juntamente com os ésteres em quantidade desejável, são responsáveis pelo aroma e sabor característicos das bebidas. Possuem mais de dois átomos de carbono e podem ser formados durante o processo oxidativo ou pelas transformações de aminoácidos durante a fermentação. Outros fatores que contribuem para a alta concentração de álcoois superiores na cachaça são a alta temperatura utilizada durante o processo de fermentação e o pH muito ácido (Cardoso *et al.*, 2020).

O blend, apesar de ter sido obtido com 70% de cachaça envelhecida em carvalho e 30% envelhecida em amburana, em quase todos os parâmetros apresentou concentrações próximas ao valor intermediário dos resultados encontrados nas cachaças que foram usadas para sua obtenção, mas em alguns parâmetros, houve aumento. O grau alcoólico 40,52% v/v ficou entre o teor das amostras 3C com 41,20% v/v e 5A com 39,84% v/v. A acidez volátil, 46,67mg/100mL de álcool anidro, não diferiu estatisticamente da acidez da cachaça de carvalho com 46,42mg/100mL de álcool anidro, mas ficou mais elevada que a acidez da amostra de amburana com 40,63mg/100mL de álcool anidro. Os ésteres ficaram em 37,06mg/100mL de álcool anidro, mais próximos da concentração da amostra de carvalho 39,81mg/100mL contra 30,33mg/100mL de álcool anidro de amburana. Os aldeídos, 7,97mg/100mL de álcool anidro, ficaram na média entre os valores das bebidas de origem 3C (7,53) e 5A (8,43). O furfural

apresentou concentração de 1,62mg/100mL de álcool anidro, próxima à média que seria 1,55mg/100mL. No blend, o teor de todos os álcoois superiores individualmente e a soma apresentaram concentrações estatisticamente iguais às bebidas 3C e 5A. O teor de fenólicos totais também ficou igual estatisticamente, ao passo que o extrato seco apresentou resultado pouco acima, mas diferiu estatisticamente do extrato seco das amostras de origem.

5.2 Resultados análise de contaminantes orgânicos e inorgânicos

Dentre os contaminantes analisados, todas as amostras apresentaram valores abaixo do limite estabelecido pela legislação (Tabela 2).

A amostra 2C foi a única a apresentar álcool sec-butílico acima do Limite de Quantificação (1,60mg/100mL a.a.), com uma concentração média de 9,65mg/100mL, bem próxima do limite máximo de 10mg/100mL de álcool anidro estabelecido pela legislação. O sec-butílico e o n-butílico também são álcoois superiores, mas devem ser quantificados separadamente e são considerados contaminantes. Eles são formados durante a fermentação contaminada pela bactéria *Clostridium acetobutylicum*, suas toxicidades são relativamente altas comparadas à do etanol. Essa contaminação pode ser reduzida, não deixando cana-de-açúcar perto de estábulos ou locais de ordenha e não estocando a cana-de-açúcar (Santiago *et al.*, 2020). Essa amostra também foi a única entre as de carvalho com concentração de álcool metílico acima do limite de quantificação, enquanto nas cachaças envelhecidas em amburana, o álcool metílico só não foi detectado na amostra 5A. No entanto, em todas as cachaças que apresentaram álcool metílico, a concentração estava bem abaixo do limite máximo de 20mg/100mL de álcool anidro da legislação.

Apenas a amostra 1C entre as amostras de carvalho e as amostras 1A e 2A apresentaram álcool n-butílico acima do limite de quantificação, mas concentrações inferiores ao limite máximo de 3mg/100mL de álcool anidro.

O carbamato de etila é o contaminante que apresenta o menor limite permitido pela legislação por ser cancerígeno (Cardoso *et al.*, 2020). Todas as amostras apresentaram concentração bem abaixo do limite máximo de 210µg/L.

Todas as amostras tanto de carvalho quanto de amburana e o blend apresentaram acroleína abaixo do Limite de Quantificação (0,48) do método.

O teor de cobre estava abaixo do limite máximo de 5mg/L em todas as amostras. O cobre pode ser adsorvido pela madeira (Miranda *et al.*, 2008). Alcarde, Souza e Belluco (2010) encontraram que as aguardentes com maiores concentrações de compostos fenólicos

apresentaram também as menores concentração de cobre, Catão e colaboradores (2011) notaram também redução do teor de cobre com o maior tempo de envelhecimento. Neste estudo, não foi observada essa relação.

Tabela 2 – Valores médios dos Contaminantes Orgânicos e Inorgânicos das cachaças envelhecidas em Carvalho, Amburana e o Blend

Parâmetros	1C	2C	3C	4C	5C	6C	7C	8C	9C	10C	1A	2A	3A	4A	5A	AC
Álcool metílico ¹	<LQ	3,43 ±0,05a	ND	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,48 ±0,01D	2,73 ±0,04A	1,83 ±0,04C	2,31 ±0,16B	ND	ND
Carbamato de Etila ³	17,18 ±0,73f	13,26 ±0,23g	26,09 ±0,35c	9,43 ±1,33h	6,40 ±0,13i	23,52 ±1,46d	6,95 ±0,69i	41,08 ±0,45a	21,32 ±0,00e	12,84 ±0,00g	10,6 ±0,38D	7,18 ±0,01F	9,40 ±0,21E	12,40 ±0,15C	19,89 ±0,00B	33,19 ±0,06b
Acroleína ¹	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Álcool sec-butílico ¹	<LD	9,65 ±0,13a	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Álcool n-butílico ¹	1,23 ±0,06a	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	2,34A	1,40B	<LQ	<LD	<LD	<LD
Cobre ²	2,32 ±0,04a	2,15 ±0,01b	0,67 ±0,13g	2,33 ±0,00a	0,67 ±0,01g	2,03 ±0,07c	0,94 ±0,00f	1,83 ±0,01d	1,27 ±0,00e	0,55 ±0,05h	0,67 ±0,01A	0,08 ±0,03E	0,12 ±0,00D	0,19 ±0,00C	0,27 ±0,01b	0,67 ±0,00g

A

ND = não detectado; LD de álcool metílico = 0,39mg/100mL a.a., LQ de álcool metílico = 1,30mg/100mL a.a.; LD de acroleína = 0,14mg/100mL a.a., LQ de acroleína = 0,48mg/100mL a.a.; LD de álcool sec-butílico = 0,40mg/100mL a.a., LQ álcool sec-butílico = 1,60mg/100mL a.a.; LD de Álcool n-butílico = 0,82mg/100mL a.a., LQ de n-butílico = 1,22mg/100mL a.a.

1 = mg/100mL a.a., 2 = mg/L, 3 = µg/L

Médias de tratamentos seguidas pela mesma letra minúscula e da mesma letra maiúscula nas linhas não diferem entre si pelo Teste Tukey, ao nível de 5% de probabilidade. Minúsculas Carvalho e Maiúsculas Amburana

Fonte: Do autor (2024)

5.3 Resultado composição fenólica

A composição fenólica total das cachaças empregando o método de Folin-Ciocalteu variou de 4,76 a 56,76 mg/L para as amostras envelhecidas em carvalho e de 54,50 a 146,98 mg/L para as amostras envelhecidas em barril de amburana (Tabela 3). Apenas uma cachaça envelhecida em carvalho apresentou fenólicos totais superiores às aquelas envelhecidas em amburana. A amburana é uma madeira rica em compostos fenólicos e sua composição e estrutura porosa permitem uma melhor extração por etanol (Bortoletto, Silvello e Alcarde, 2021).

Pela análise dos compostos fenólicos por HPLC, foi encontrado que todas as cachaças envelhecidas apresentaram os seguintes compostos fenólicos: catequina, ácido vanílico, ácido siríngico. Apenas uma cachaça envelhecida em Amburana não apresentou vanilina (Tabela 3).

Observou-se a predominância de determinados compostos fenólicos na bebida armazenada em cada tipo de barril: ácido gálico, ácido siríngico e o siringaldeído naquelas envelhecidas em carvalho, os mesmos compostos foram predominantes no trabalho de Santiago *et al.* (2014a), e dados que corroboram parcialmente com aqueles encontrados por Anjos e colaboradores (2011b), que quantificaram mensalmente (0 até 12 meses) os fenólicos de uma cachaça envelhecida em barril de carvalho. Santiago, Cardoso e Nelson (2017) também observaram ácido gálico e siringaldeído, destacando entre as cachaças envelhecidas em carvalho, mas o ácido vanílico foi o composto predominante.

As amostras 6C e 9C são cachaças comercializadas como sendo envelhecidas em carvalho. No entanto, foi quantificada pela análise em HPLC a presença de cumarina nessas cachaças, o que pode ser indicativo de barril com mistura de madeiras. A 9C foi a única amostra a apresentar concentração de 4-metil-umbeliferona acima do limite de quantificação, que é um tipo de cumarina.

Já nas cachaças envelhecidas em barril de amburana, observou-se a predominância de cumarina, ácido vanílico e catequina, dados condizentes parcialmente àqueles encontrados no trabalho de Santiago, Cardoso e Nelson (2017) os quais observaram a cumarina e o ácido vanílico em destaque ao quantificarem, a cada 2 meses até completar um ano, os fenólicos de cachaça envelhecida em amburana; o terceiro composto que predominou foi a 4-metilumbeliferona e a catequina manteve-se abaixo do limite de detecção.

A cumarina é considerada o principal marcador da Amburana. Neste trabalho, foi encontrada que a concentração de cumarina das amostras variou de 6,74mg/L a 45,81mg/L, com média de 28,98 mg/L. Resultados próximos ao encontrado por Maia e colaboradores

(2022; 2023), que estudaram o teor de cumarina em cachaças, provenientes de diferentes estados, envelhecidas em barris de amburana. Esses valores estão condizentes com resultados de Santiago, Cardoso e Nelson (2017), que encontraram a concentração de 16,01mg/L a partir de 2 meses de envelhecimento para a cachaça em barril de amburana.

Os compostos fenólicos que apresentaram concentrações menos significativas nas cachaças foram ácido *o*-cumárico, (todas as amostras apresentaram resultados abaixo do limite de quantificação), e 4-metilumbeliferona (apenas uma cachaça apresentou concentração quantificável), uma vez que esses compostos não foram detectados na maioria das amostras.

Nas cachaças envelhecidas em carvalho, outros compostos também com baixa significância foram ácido *p*-cumárico (nenhuma amostra obteve concentrações acima do limite de quantificação), e ácido sinápico (apenas a amostra 9C apresentou uma concentração quantificável). Resultados condizentes com estudos prévios de Anjos e colaboradores (2011b), em que esses compostos e os anteriormente mencionados também foram pouco expressivos.

Com o passar do tempo, a concentração dos compostos fenólicos varia, podendo aumentar, diminuir ou permanecer estáveis. Os aldeídos cinâmicos apresentam-se em maiores concentrações nos meses iniciais de envelhecimento, depois transformam-se em aldeídos benzoicos e esses oxidam a ácidos benzoicos. Anjos e colaboradores (2011b) e Alcarde, Souza e Bortoletto (2014) encontraram correlações lineares positivas significativas entre vanilina e ácido vanílico e siringaldeído e ácido siríngico, pois além da extração etanólica da madeira, esses ácidos podem ser formados pela oxidação da vanilina e do siringaldeído, respectivamente. Portanto, o teor desses ácidos benzoicos (vanílico e siríngico) pode ser útil para prever o nível de maturação de cachaças envelhecidas em carvalho (Castro *et al.*, 2020b).

Neste estudo, as cachaças 8C e 1C apresentaram as menores concentrações fenólicas totais e também os compostos ácidos vanílico e siríngico. Essas amostras apresentaram concentrações 4,76 mg/L e 9,26 mg/L para fenólicos totais, valores abaixo dos observados após 12 meses, em estudos que avaliaram o envelhecimento de cachaças periodicamente (0 a 12 meses) (Santiago *et al.*, 2014c; Santiago, Cardoso e Nelson, 2017).

Ao considerar a composição do blend na proporção de 70% da amostra 3C de carvalho e 30% da 5A de amburana, observou-se que dois compostos fenólicos apresentaram variações na concentração quanto ao valor esperado. A concentração de ácido gálico encontrada foi 0,16mg/L menor que a esperada de 0,305mg/L, ao passo que o ácido vanílico apresentou 1,43mg/L, uma concentração acima da 0,852mg/L esperada.

Ademais, houve compostos fenólicos que no blend obtiveram resultados acima das concentrações individuais nas cachaças de carvalho e amburana, como o ácido siríngico, com 1,01mg/L, resultado próximo da soma dos valores individuais das amostras 3C e 5A, a vanilina, com 0,98mg/L e o siringaldeído, com 2,67mg/L.

O coniferaldeído foi detectado em quase todas as amostras de carvalho, sendo que na amostra 3C foi a segunda maior concentração, já na amostra 5A, ele não foi detectado; no blend, ele apresentou uma concentração de 1,80mg/L, quase 80% do teor de 2,30mg/L da amostra de carvalho.

A cumarina foi detectada em todas as amostras de amburana, e no blend, esse apresentou uma concentração de 2,76mg/L em torno de 40% do teor de 6,74mg/L da amostra 5A.

O ácido sinápico, que nas cachaças de 3C e 5A, não foi detectado, no blend foi detectado, ainda que abaixo do limite de quantificação. O fenol não foi detectado nas amostras de origem do blend, mas foi quantificado no blend. O que pode ser devido a reações entre os componentes das bebidas, gerando novos compostos, ou a presença de contaminantes.

A 4-metilumbeliferona e o ácido *o*-cumárico não foram detectados nas amostras de carvalho e amburana e permaneceram não detectada no blend. O ácido *p*-cumárico estava abaixo do limite de quantificação em 3C, 5A e no blend.

A comparação dos resultados obtidos pelas duas técnicas analíticas mostrou que a soma dos compostos fenólicos obtidos por HPLC representou apenas uma porcentagem da quantidade determinada pelo método espectrofotométrico para os compostos presentes na bebida. A amostra 1A, por exemplo, que apresentou a maior concentração de fenólicos totais de 146,98mg/L, ao somar todos os fenólicos quantificados por HPLC obteve-se 81,48mg/L, o equivalente a 55,44% do teor de fenólicos totais. Enquanto que a amostra 8C, que foi a que apresentou a menor composição fenólica total de 4,76mg/L; a soma dos fenólicos quantificados por cromatografia para essa amostra chegou a apenas 0,45mg/L, valor equivalente a menos de 10% dos fenólicos totais.

As diferenças das porcentagens encontradas entre os métodos cromatográfico e Folin-Ciocalteu podem ter ocorrido devido: a outros compostos fenólicos presentes nas cachaças, que não foram identificados por ausência de seus padrões correspondentes e/ou ao fato de o método Folin-Ciocalteu possuir baixa especificidade. Mesmo sendo aceito pelo Ministério da Agricultura esse método além de detectar todas as substâncias fenólicas presentes na amostra, podem ocorrer reações indesejáveis com outras substâncias redutoras presentes na amostra (Anjos *et al.*, 2011b). Outros compostos, além dos fenóis, podem reagir com o reagente; com

isso, pode haver superestimação do conteúdo fenólico devido às diversas interferências não fenólicas, como vitamina C, compostos com grupos hidroxila, açúcares, proteínas e outros compostos (Santiago, Cardoso e Nelson, 2017). Com isso, nota-se a necessidade de mais estudos a respeito da composição de fenóis na cachaça envelhecida.

A fim de comparar os métodos para análise de fenólicos e conhecer melhor os compostos fenólicos que cada madeira agrega às bebidas, neste trabalho foram avaliados os seguintes compostos fenólicos em cada amostra (Tabela 3):

Tabela 3 – Valores médios das concentrações em mg/L de Compostos Fenólicos das cachaças envelhecidas em Carvalho, Amburana e o Blend

	1C	2C	3C	4C	5C	6C	7C	8C	9C	10C	1A	2A	3A	4A	5A	AC
AG	0,19 ±0,17g	1,42 ±0,05c	0,38 ±0,01f	1,22 ±0,06d	0,48 ±0,05f	1,80 ±0,05b	0,79 ±0,03e	0,16 ±0,00g	3,14 ±0,06a	1,26 ±0,04d	ND	ND	ND	ND	0,13 ±0,00B	0,16 ±0,00gA
CAT	0,25 ±0,01c	0,16 ±0,00def	0,33 ±0,00b	<0,12 ²	0,14 ±0,02ef	0,17 ±0,00d	0,19 ±0,02d	0,12 ±0,04f	0,36 ±0,06b	0,19 ±0,02d	8,69 ±0,10A	3,41 ±0,08C	3,69 ±0,46BC	3,87 ±0,20B	1,21 ±0,08D	0,57 ±0,00aE
AVA	<0,10 ²	0,42 ±0,00f	0,24 ±0,02h	0,55 ±0,00d	0,16 ±0,01i	1,15 ±0,03b	0,52 ±0,00e	<0,10 ²	1,13 ±0,02c	0,29 ±0,00g	25,23 ±0,34A	10,25 ±0,03C	9,79 ±0,29D	12,17 ±0,02B	2,28 ±0,01E	1,43 ±0,01aF
FEN	ND	0,26 ±0,03d	ND	0,40 ±0,06c	0,24 ±0,04d	0,52 ±0,05b	0,17 ±0,04e	<0,11 ²	1,29 ±0,05a	0,22 ±0,02de	0,70 ±0,05A	0,31 ±0,00C	ND	ND	ND	0,62 ±0,09B
ASIR	<0,14 ²	1,09 ±0,00d	0,84 ±0,01f	1,31 ±0,03c	0,39 ±0,00h	1,06 ±0,00d	1,38 ±0,00b	<0,14 ²	2,68 ±0,04a	0,67 ±0,00g	0,30 ±0,00B	0,18 ±0,00D	<0,14 ²	0,16 ±0,00E	0,25 ±0,01C	1,01 ±0,02eA
VAN	0,39 ±0,02f	0,37 ±0,02f	0,74 ±0,00c	0,49 ±0,00e	0,21 ±0,01g	0,39 ±0,04f	1,64 ±0,00a	0,17 ±0,01g	0,68 ±0,02d	0,39 ±0,05f	ND	0,15 ±0,01C	0,15 ±0,01C	0,12 ±0,00D	0,43 ±0,00B	0,98 ±0,00bA
SIR	0,51 ±0,06h	1,71 ±0,03e	2,37 ±0,01d	1,45 ±0,02f	0,72 ±0,00g	1,76 ±0,02e	5,40 ±0,30a	<0,09 ²	3,03 ±0,00b	1,63 ±0,15ef	ND	0,27 ±0,00C	ND	ND	0,83 ±0,02B	2,67 ±0,01cA
PCUM	<0,09 ²	<0,09 ²	<0,09 ²	<0,09 ²	ND	ND	<0,09 ²	ND	<0,09 ²	<0,09 ²	ND	0,22 ±0,01C	0,44 ±0,01B	0,62 ±0,00A	<0,09 ²	<0,09 ²
ASIN	<0,10 ²	<0,10 ²	ND	<0,10 ²	<0,10 ²	ND	<0,10 ²	ND	0,18 ±a	<0,10 ²	0,75 ±0,02A	0,68 ±0,04B	0,23 ±0,00D	0,29 ±0,00C	ND	<0,10 ²
CONF	0,17 ±0,01d	0,22 ±0,03d	2,30 ±0,06b	0,20 ±0,01d	0,20 ±0,01d	ND	3,02 ±0,03a	ND	0,26 ±0,00d	0,53 ±0,00cd	ND	0,37 ±0,00B	ND	ND	ND	1,80 ±0,00bc A
CUMA	ND	ND	ND	ND	ND	3,61 ±0,03b	ND	ND	0,96 ±0,00c	ND	45,81 ±0,24A	30,10 ±0,05C	32,18 ±0,58B	30,07 ±0,05C	6,74 ±0,08D	2,76 ±0,03bE
4UMB	<0,11 ²	ND	ND	<0,11 ²	ND	ND	<0,11 ²	ND	0,16a	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
OCUM	<0,07 ²	ND	ND	<0,07 ²	<0,02 ¹	ND	<0,07 ²	<0,07 ²	<0,07 ²	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenólicos totais	9,26 ±0,16h	26,92 ±0,31f	52,22 ±0,66b	30,09 ±1,49e	14,70 ±0,47g	56,76 ±1,96a	48,48 ±0,31c	4,76 ±0,08i	50,31 ±0,71c	32,59 ±0,95d	146,98 ±2,43A	129,92 ±1,10B	122,14 ±6,75C	111,42 ±0,40D	54,50 ±0,27E	53,76 ±0,87bE

1= Limite de Detecção (LD); 2 = Limite de Quantificação; LQ; ND = não detectado

Médias de tratamentos seguidas pela mesma letra minúscula e da mesma letra maiúscula nas linhas não diferem entre si pelo Teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade. Minúsculas Carvalho e Maiúsculas Amburana.

Ácido Gálico (AG); Catequina (CAT); Ácido Vanílico (AVA); Fenol (FEN); Ácido Sirínico (ASIR); Vanilina (VAN); Siringaldeído (SIR); Ácido *p*-cumárico (PCUM); Ácido Sinápico (ASIN); Coniferaldeído (CONF); Cumarina (CUMA); 4-metilumbeliferona (4UMB); Ácido *o*-cumárico (OCUM);

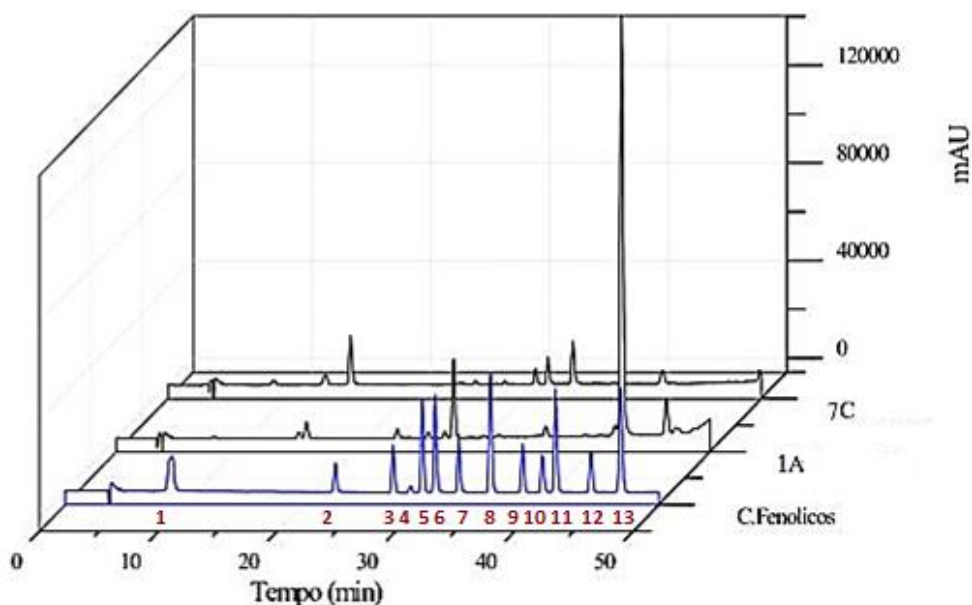
Fonte: Do autor (2024)

Ao comparar o cromatograma dos padrões dos compostos fenólicos com os cromatogramas das amostras, duas delas apresentaram perfis interessantes, comparado às outras bebidas. A amostra 7C, envelhecida em carvalho, apresentou os compostos siringaldeído, coniferaldeído, vanilina e ácido siríngico, com concentrações destacando em relação às outras amostras de carvalho. Enquanto que entre as amostras de amburana, a amostra 1A apresentou os compostos cumarina, ácido vanílico e catequina, em destaque (Figura 5).

A amostra 7C foi a amostra que apresentou as maiores concentrações para siringaldeído, composto que apresenta pico no tempo de retenção aproximado de 34 minutos, coniferaldeído detectado aproximadamente aos 40 minutos, vanilina retida no tempo próximo de 32 minutos. Para o ácido siríngico, foi a amostra de carvalho com a segunda maior concentração com pico no tempo aproximado de 31 minutos.

A amostra 1A, mesmo após diluição, foi a amostra que apresentou a maior concentração de cumarina entre todas as cachaaças, no tempo de retenção aproximado de 42 minutos; seu pico no cromatograma foi mais elevado do que o da cumarina na curva dos padrões de fenólicos. O segundo composto que apresentou uma concentração elevada nessa amostra foi o ácido vanílico, tempo de retenção aproximado de 28 minutos, e a catequina também apresentou uma alta concentração, no tempo de retenção aproximado de 23 minutos.

Figura 5 – Cromatogramas comparativos entre a curva-padrão de Compostos Fenólicos e as amostras de carvalho 7C e de amburana 1A



1 = ácido gálico; 2 = catequina; 3 = ácido vanílico; 4 = fenol; 5 = ácido siríngico; 6 = vanilina; 7 = siringaldeído; 8 = ácido p-cumárico; 9 = ácido sinápico; 10 = coniferaldeído; 11 = cumarina; 12 = 4-metilumbeliferona; 13 = ácido o-cumárico

Fonte: Do autor (2024)

Ao comparar o cromatograma do blend com os cromatogramas das cachaças 3C e 5A que foram usadas para sua obtenção, é possível notar que há picos presentes no blend que estavam presentes no cromatograma da amostra de carvalho, mas ausente na de amburana, e vice-versa, presente na de amburana e ausente na de carvalho. Além disso, houve picos que havia em ambos os cromatogramas e ficou mais forte no do blend (Figura 6).

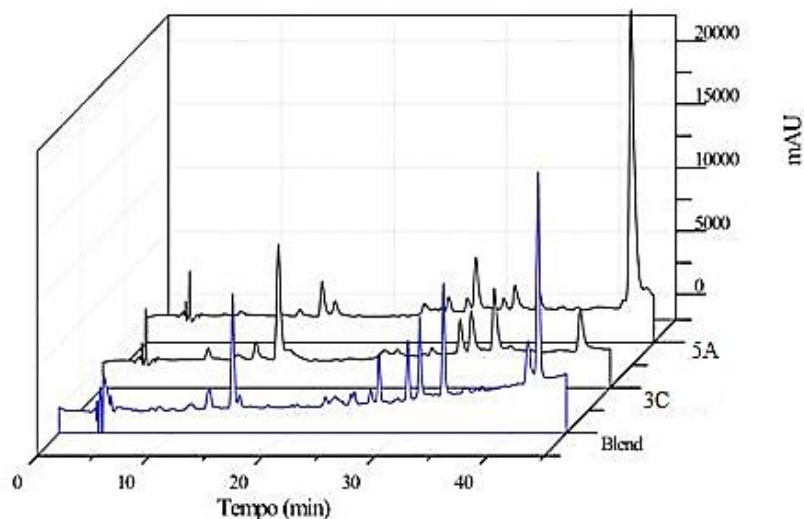
O ácido gálico retido próximo a 9 minutos, a catequina no tempo de retenção aproximado de 23 minutos e o ácido vanílico, tempo de retenção em cerca de 28 minutos, compostos que estavam presentes na amostra de carvalho e na de amburana, e no blend, obtiveram concentrações próximas da média dos valores individuais das amostras 3C e 5A; portanto, apresentaram picos intermediários.

O fenol com tempo de retenção aproximado de 29 minutos foi um composto que não havia sido detectado nas amostras de carvalho e de amburana, sendo detectado no blend.

O ácido siríngico, com pico no tempo perto de 31 minutos, a vanilina, retida no tempo próximo de 32 minutos, e o siringaldeído, que apresenta pico no tempo de retenção aproximado de 34 minutos, foram detectados tanto na amostra de carvalho quanto na de amburana e, no blend, obtiveram concentrações maiores e, conseqüentemente, picos mais altos.

O coniferaldeído detectado aproximadamente aos 40 minutos, composto antes detectado apenas na amostra de carvalho foi agregado ao blend. A cumarina, detectada aproximadamente aos 42 minutos, estava presente apenas na amostra de amburana e foi incorporado ao blend. Isso mostra um aumento na complexidade fenólica do blend que pode gerar uma bebida de aroma e sabor diferenciado.

Figura 6 – Cromatogramas comparativos entre o Blend e as cachaças 3C e 5A



Fonte: Do autor (2024)

5.4 Resultado análise multivariada

A partir das análises de PCA, nota-se que umas cachaças se diferiram das outras em parâmetros físico-químicos, mas a maioria dos parâmetros ficou semelhante entre si, não sendo possível diferenciá-los. Resultados condizentes com os observados por Santiago e colaboradores (2015), ao realizarem análise de componentes principais a partir do perfil físico-químico de cachaças mineiras ao longo de seis anos e muitas bebidas apresentarem similaridade.

A Figura 7 representa o gráfico biplot PC1 x PC2 dos loadings e scores, em que se relacionam os parâmetros físico-químicos das cachaças armazenadas nos diferentes tonéis em estudo. Pela PCA, foi possível descrever 99,72% dos dados, com a primeira e a segunda componente principal, sendo 98,89% da variância total descrita pela primeira componente principal.

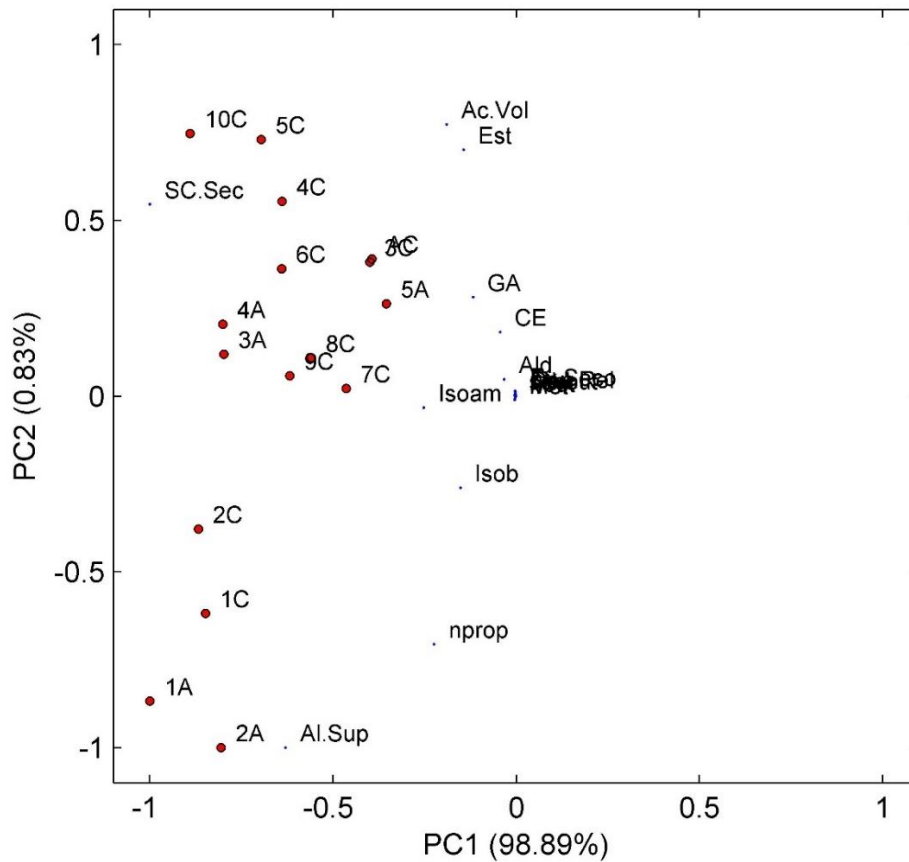
Na análise aplicada, pode-se constatar que as amostras 1A e 2A diferiram em relação às outras amostras no parâmetro álcoois superiores e essas amostras apresentaram similaridade com as amostras 1C e 2C em álcool n-propílico; portanto, as quatro diferindo das outras amostras nesse parâmetro.

As amostras 3A e 4A apresentaram resultados próximos entre si nos parâmetros álcool isobutílico e álcool isoamílico. As amostras 8C e 9C também foram semelhantes entre si no teor desses álcoois, ao passo que a amostra 7C foi similar a essas amostras apenas no álcool isobutílico.

As amostras 4C e 6C obtiveram concentrações similares de congêneres. As amostras 5C e 10C foram semelhantes entre si na acidez volátil e destacaram-se das outras amostras.

O blend ficou sobreposto à amostra 3C e próximo a esse conjunto ficou a amostra 5A, o que era esperado já que a cachaça de carvalho foi a utilizada em maior proporção para a obtenção do blend e as análises físico-químicas do blend apresentaram resultados similares a ambas as bebidas de origem, mas mais próximos dos valores da bebida de carvalho.

Figura 7 – Gráfico biplot PC1 x PC2 dos loadings e scores dos parâmetros físico-químicos das cachaças envelhecidas em barris de amburana, de carvalho e o blend

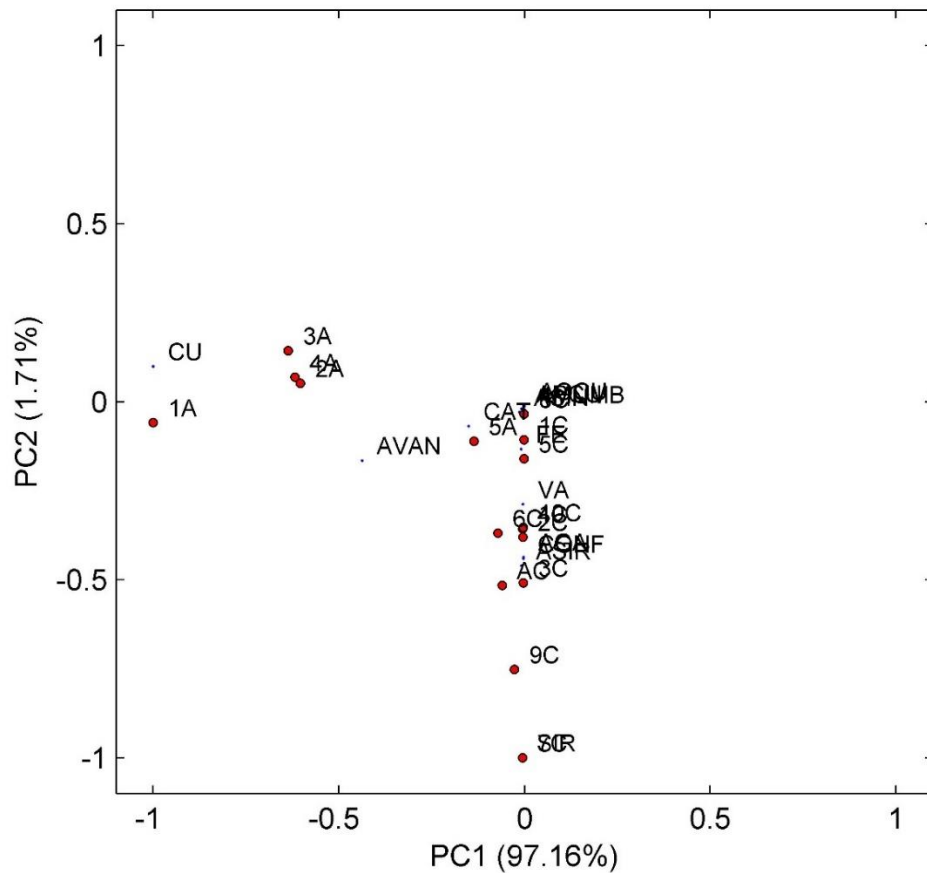


Fonte: Do autor (2024)

A análise de PCA também foi aplicada para comparar a caracterização dos compostos fenólicos das amostras e algumas cachaças se diferiram das outras em alguns parâmetros.

A Figura 8 representa o gráfico biplot PC1 x PC2 dos loadings e scores, na qual se relacionam os compostos fenólicos das cachaças armazenadas nos diferentes tonéis em estudo. Pela PCA, foi possível descrever 98,87% dos dados, com a primeira e a segunda componente principal, sendo 97,16% da variância total descrita pela primeira componente principal. Na análise aplicada, pode-se constatar que as bebidas armazenadas em amburana foram diferentes das bebidas de carvalho nos compostos cumarina e ácido vanílico, sendo que a bebida 1A foi a que mais se destacou. As amostras de amburana também apresentaram um leve destaque na concentração de catequina. As amostras 7C e 9C diferiram das outras amostras no composto siringaldeído, sendo a 7C a amostra com maior concentração desse composto. As outras amostras armazenadas em carvalho apresentaram semelhança entre si e nos demais compostos, não sendo possível diferenciá-las.

Figura 8 – Gráfico biplot PC1 x PC2 dos loadings e scores dos compostos fenólicos das cachaças envelhecidas em barris de amburana, de carvalho e o blend

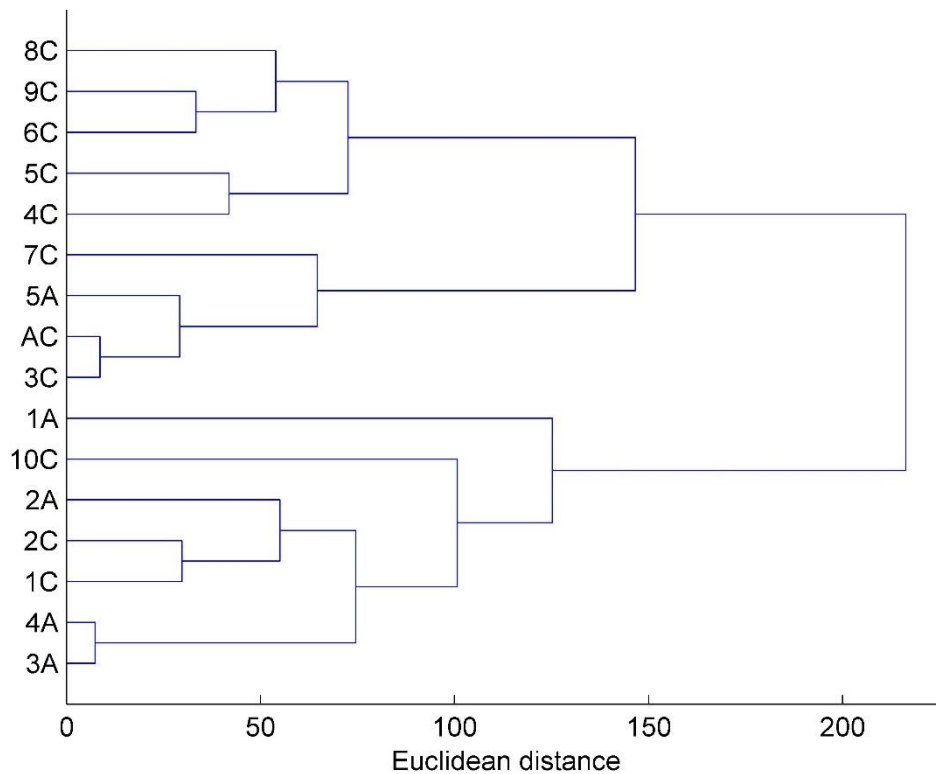


Fonte: Do autor (2024)

A partir da HCA das análises físico-químicas (Figura 9), foi possível notar uma similaridade entre as cachaças envelhecidas em carvalho e em amburana; há três grupos de bebidas, um só com amostras de carvalho, o outro com carvalho e amburana, e o terceiro com o blend, suas bebidas de origem e uma amostra de carvalho. Os três grupos se unem e formam um grande grupo. Um grupo é formado pelas amostras 1C e 2C, que foram semelhantes entre si e esse conjunto foi semelhante à cachaça 2A; esse grupo se liga à dupla 4A e 3A e essa junção leva à amostra 10C, que se relaciona com a 1A. Essa união é semelhante aos outros grupos. Um é formado pelas amostras 6C e 9C, a dupla combina com a 8C, esse trio se liga à dupla das amostras 5C e 4C. O grupo se liga a um quarteto em que as amostras AC e 3C são ligadas à 5A e essas à amostra 7C.

O blend apresentou maior semelhança com a amostra de carvalho 3C e, posteriormente, com a de amburana 5A, o que era esperado, pois foram essas as cachaças usadas para obtenção do blend, com a de carvalho em maior proporção.

Figura 9 – HCA dos parâmetros físico-químicos das cachaças envelhecidas em barris de amburana, de carvalho e o blend



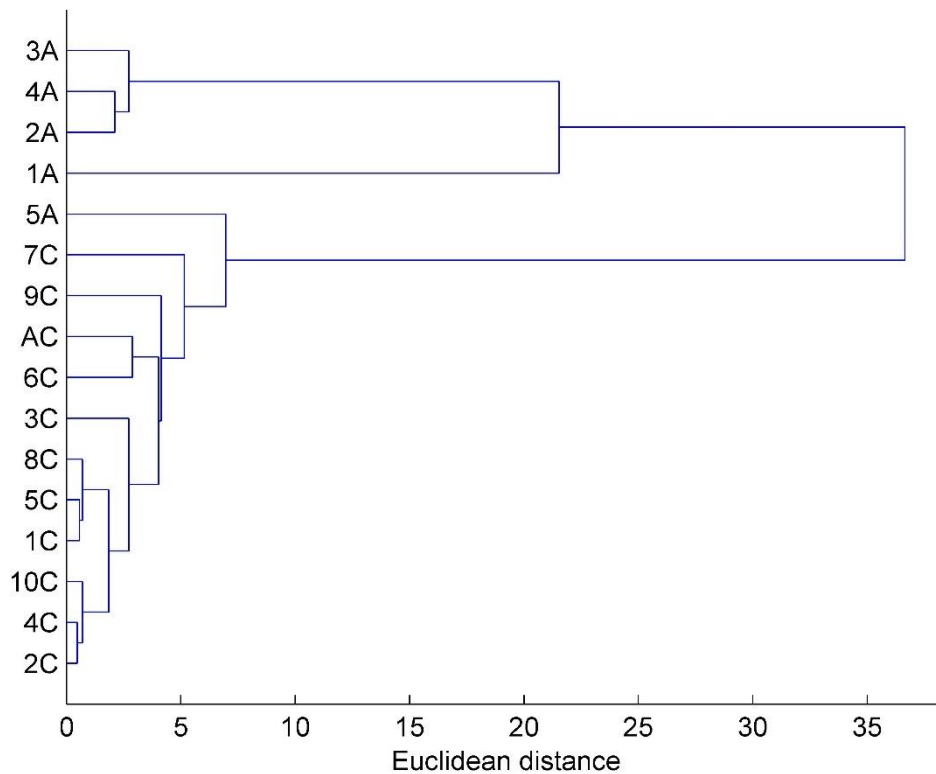
Fonte: Do autor (2024)

A partir da HCA dos compostos fenólicos das cachaças envelhecidas (Figura 10), é percebida uma semelhança entre as cachaças de amburana e apenas uma das amostras de amburana apresentou ligação com o grupo das cachaças de carvalho. As amostras 2A e 4A formaram uma dupla que se relacionou com a 3A, o trio juntou-se com a bebida 1A, e o quarteto apresentou semelhança com a 5A, amostra de amburana que estava agrupada a várias bebidas de carvalho.

As amostras de carvalho foram muito similares entre si e, por isso, muitas ficaram interligadas.

O blend não apresentou relação direta com as amostras usadas em sua obtenção. Ele ligou-se diretamente à amostra 6C, e essa dupla a várias outras cachaças envelhecidas em carvalho.

Figura 10 – HCA dos compostos fenólicos das cachaças envelhecidas em barris de amburana, de carvalho e o blend



Fonte: Do autor (2024)

6 CONCLUSÃO

As diferentes madeiras carvalho e amburana influenciam nos parâmetros físico-químicos e principalmente na composição fenólica das bebidas, apresentando características peculiares vindas de cada madeira. Conclui-se que é essencial efetuar o monitoramento dos teores de compostos fenólicos nas cachaças envelhecidas em Carvalho, Amburana e qualquer outra madeira que for usada para o envelhecimento, a fim de garantir a autenticidade da cachaça e do barril utilizado.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os produtores ao usarem exclusivamente barris de origem conhecida e de espécies vegetais bem caracterizadas, conseguem saber mais assertivamente o perfil físico-químico e sensorial da cachaça que deseja produzir para seu público consumidor, além de garantir segurança e procedência.

A realização de blends é interessante do ponto de vista químico de acordo com os resultados obtidos no trabalho, e em relação a literatura sobre descritores sensoriais, pode ser promissor na obtenção de bebidas com sensorial diferenciado, pois o blend apresenta características agradáveis de ambas as madeiras. O blend desenvolvido neste trabalho possivelmente possui um perfil sensorial complexo, com uma composição que remete às duas madeiras, mas com maior semelhança à bebida de carvalho do que à de amburana, de acordo com os resultados das análises. Ademais, com vistas na economia também é relevante, pois aumenta as opções de bebidas para o produtor vender e uma cachaça com perfil único, e diferentes proporções de cachaças envelhecidas podem ser testadas para a realização de um blend.

A partir do levantamento bibliográfico sobre análises sensoriais de cachaças envelhecidas, nota-se a necessidade da realização de mais pesquisa na área, principalmente estudos que analisem blends individualmente ou comparando-os com bebidas envelhecidas em uma única madeira.

REFERÊNCIAS

- ALCARDE, A. R.; SOUZA, L. M.; BORTOLETTO, A. M., **Formation of volatile and maturation-related congeners during the aging of sugarcane spirit in oak barrels** Journal of the Institute of Brewing Volume 120, Issue 4 p. 529-536, 2014.
- 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** Food Science and Technology 30, 2010.
- ANJOS, J. P. *et al.* **Identification of ethyl carbamate during the aging of cachaça in an oak barrel (*Quercus sp*) and a glass vessel.** Química Nova, v. 32, p. 874-878, 2011a.
- ANJOS, J. P. *et al.* **Evolution of the concentration of phenolic compounds in cachaça during aging in an oak (*Quercus sp.*) barrel** Journal of the Brazilian Chemical Society Vol. 22, No. 7, 1307-1314, 2011b.
- AQUINO, F. W. B. *et al.* **Determinação de marcadores de envelhecimento em cachaças** Food Sci. Technol 26 (1), 2006.
- BARBOSA, R. B. *et al.* **Kinetic, thermodynamic and physical-chemical study of the removal of copper from cachaca using coconut fibers** Food Additives & Contaminants: Part A, 39(9), 1544–1554. 2022.
- BORTOLETTO, A. M., ALCARDE, A. R. **Congeners in sugar cane spirits aged in casks of different woods** Food Chemistry v 139, Issues 1-4, Pages 695-701, 2013.
- BORTOLETTO, A. M.; CORREA, A. C.; ALCARDE, A. R. **Aging practices influence chemical and sensory quality of cachaça** Food Research International, v. 86, p. 46-53, 2016.
- BORTOLETTO, A. M.; SILVELLO, G. C.; ALCARDE, A. R. **Good manufacturing practices, hazard analysis and critical control point plan proposal for distilleries of cachaça.** Scientia Agricola, v. 75, p. 432-443, 2018.
- BORTOLETTO, A. M.; SILVELLO, G. C.; ALCARDE, A. R. **Aromatic profiling of flavor active compounds in sugarcane spirits aged in tropical wooden barrels** Brazilian Journal of Food Technology, 24, e2019071. 2021.
- BRASIL, **Instrução Normativa nº 24, de 08 de setembro de 2005.** Manual Operacional de Bebidas e Vinagres e Anexos. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 20 set. 2005. Seção 1, p. 11. 2005.
- BRASIL, **Decreto nº 6.871, de 4 de junho de 2009.** Regulamenta a Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. Diário Oficial da União, DF, 05 jun 2009, Seção I, nº 106, p. 2009.
- BRASIL, **Portaria Mapa Nº 539, de 26 de dezembro de 2022** Estabelece os Padrões de identidade e Qualidade da aguardente de cana e da cachaça. Diário Oficial da União, DF, 27 dez 2022. Seção 1, p. 13. 2022.

BRASIL, **Anuário da Cachaça 2024: ano de referência 2023** / Ministério da Agricultura e Pecuária. Secretaria de Defesa Agropecuária. – Brasília: MAPA/SDA, 2024.

BREXÓ, R. P. *et al.* **Yeasts from indigenous culture for cachaça production and brewer's spent grain: Biodiversity and phenotypic characterization for biotechnological purposes** Food and Bioproducts Processing, v. 124, p. 107-120, 2020.

BUCH H., **Quercus sp. (Eiche), Naturdenkmal.jpg** Wikimedia Commons Disponível em: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Quercus_sp._\(Eiche\),_Naturdenkmal.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Quercus_sp._(Eiche),_Naturdenkmal.jpg) Acesso em: 17/07/2024.

CANUTO, K.M.; SILVEIRA, E.R. **Constituintes Químicos da Casca do Caule de *Amburana cearensis*** A.C. Smith. Química Nova, 29, 1241-1243, 2006.

CARNEIRO, M. S. *et al.* **Nutritional composition of commercial sugarcane (*Saccharum spp.*) genotypes evaluated over regrowth cycles in different environments in Brazil** Field Crops Research v 288, 2022.

CARDEAL, Z. L., MARRIOTT, P. J. **Comprehensive two-dimensional gas chromatography–mass spectrometry analysis and comparison of volatile organic compounds in Brazilian cachaça and selected spirits** Food Chemistry Volume 112, Issue 3, Pages 747-755, 2009.

CARDELLO, H., M., A., B., FARIA, J., B., **Análise descritiva quantitativa da aguardente de cana durante o envelhecimento em tonel de carvalho (*Quercus alba L.*)** Food Science and Technology 18 (2), 1998.

CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B. **Análise da aceitação de aguardentes de cana por testes afetivos e mapa de preferência interno.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 20, n. 1, p. 32-36, 2000.

CARDOSO, M. das G. **Produção de aguardente de cana.** 4. ed. Lavras: Editora UFLA. 445 p., 2020.

CARDOSO, M. das G., *et al.* **Compostos secundários da cachaça.** In: CARDOSO, M. das G. **Produção de aguardente de cana.** 4. ed. Lavras: Editora UFLA, p 171-252. 2020.

CARVALHO, D. G. *et al.* **Determination of the concentration of total phenolic compounds in aged cachaça using two-dimensional fluorescence and mid-infrared spectroscopy** Food Chemistry Volume 329, 2020.

CASTRO, M. C. *et al.* **Lignin-derived phenolic compounds in cachaça aged in new barrels made from two oak species** Heliyon vol. 6,11 e05586. 2020a.

CASTRO, M. C. *et al.* **Maturation related phenolic compounds in cachaça aged in new oak barrels** Journal of the Institute of Brewing Volume 127, Issue 1 Pages1-78, 2020b.

CATÃO, C. G. *et al.* **Qualidade da madeira de cinco espécies florestais para o envelhecimento da cachaça** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental v.15, n.7, p.741–747, 2011.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**, Brasília, DF, v. 11, n. 1 abril 2023.

CORADIN, L., CAMILLO, J., PAREYN, F. G. C. (Ed.). **Espécies nativas da flora brasileira de valor econômico atual ou potencial: plantas para o futuro: região Nordeste**. Brasília, DF: MMA, 2018. (Série Biodiversidade; 51) Disponível em: <http://www.mma.gov.br/publicacoes/biodiversidade/category/142-serie-biodiversidade.html> Acesso em: 17/07/2024.

CRUZ, E. B. da S., *et al.* **Kurtosis-based projection pursuit analysis to extract information from sensory attributes of cachaça** Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems V 203, 2020.

DE SILVA, A. P., *et al.* **Composição química de aguardente de cana obtida por diferentes métodos de destilação** Brazilian Journal of Food Technology, v. 23, 2020.

DE SOUZA, P. P., *et al.* **Differentiation of rum and Brazilian artisan cachaça via electrospray ionization mass spectrometry fingerprinting** Journal of Mass Spectrometry 42: 1294–1299, 2007.

FERREIRA, D. F. **Sisvar: a Guide for its Bootstrap procedures in multiple comparisons**. Ciênc. agrotec. [online]., vol.38, n.2, pp. 109-112. 2014.

LE FLOCH, A., JOURDES, M., TEISSEDE, P-L., **Polysaccharides and lignin from oak wood used in cooperage: Composition, interest, assays: A review** Carbohydrate Research volume 417 pages 94-102, 2015.

LIMA, C. M. G. *et al.* **A state-of-the-art review of the chemical composition of sugarcane spirits and current advances in quality control** Journal of Food Composition and Analysis, p. 104338, 2021.

LIMA, T. T M. *et al.* **Traditional Brazilian fermented foods: cultural and technological aspects**. Journal of Ethnic Foods, v. 9, n. 1, p. 1-15, 2022.

LIN, Y. T. *et al.* **Enhancement of antioxidant activity and inhibition of Helicobacter pylori by phenolic phytochemical-enriched alcoholic beverages**. Process Biochemistry, London, v. 40, n. 6, p. 2059-2065, Apr. 2005.

MAIA, A. B. *et al.* **Parâmetros para certificação da madeira empregada no armazenamento da cachaça** Research, Society and Development, v. 11, n. 15, e357111535793, 2022.

MAIA, A. B. *et al.* **Ocorrência e significado da cumarina na cachaça armazenada em amburana** Research, Society and Development, v. 12, n. 1, e18912139667, 2023.

MACHADO, A. M. R. *et al.* **Determination of ethyl carbamate in cachaça produced from copper stills by HPLC**. Food Chemistry, 138(2–3), 1233–1238., 2013

MARTINEZ-GIL, A. *et al.* **Different Woods in Cooperage for Oenology: A Review** Beverages 4, 94, 2018.

- MARTINI, A. F. *et al.* **Is soil quality a concern in sugarcane cultivation? A bibliometric review** Soil and Tillage Research, v 204, 2020.
- MASSON, J. *et al.* **Parâmetros físico-químicos e cromatográficos de aguardentes de cana queimada e não queimada.** Ciência e Agrotecnologia, v. 31, n. 6, p. 1805-1810, 2007.
- MENDES, L. M. *et al.* **Influência da Madeira no envelhecimento da cachaça.** In: CARDOSO, M. das G. **Produção de aguardente de cana.** 4. ed. Lavras: Editora UFLA, p 274-299, 2020.
- MIRANDA, M. B. *et al.* **Perfil físico-químico de aguardente durante envelhecimento em tonéis de carvalho** Ciência e Tecnologias de Alimentos 28, 84-89, 2008.
- MOREIRA, R. F. A., NETTO, C. C., de MARIA, C. A. **A fração volátil das aguardentes de cana produzidas no Brasil** Quim. Nova, Vol. 35, No. 9, 1819-1826, 2012.
- MOSEDALE, J. R., PUECH, J. L. **Wood maturation of distilled beverages** Trends in Food Science & Technology 9 95±101, 1998.
- NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Qualitative and quantitative high-performance liquid chromatographic analysis of aldehydes in Brazilian sugar cane spirits and other distilled alcoholic beverages.** Journal of Chromatography A, 782(1), 13– 23., 1997.
- NOVO, M. A. L. **A arte do blend na cachaça** 1 ed. São Paulo 2020.
- ODELLO, L. *et al.* **Avaliação sensorial de cachaça** Quim. Nova, Vol. 32, No. 7, 1839-1844, 2009.
- OLIVEIRA FILHO, J. H., BORTOLETTO, A. M. ALCARDE, A. R. **Qualidade pós-colheita de colmos de cana armazenados e seus reflexos na produção de cachaça** Brazilian Journal of Food Technology, v. 19, 2016.
- PIMENTEL, G. V., ANDRADE, L. A. de B., **Cultura da cana-de-açúcar.** In: CARDOSO, M. das G. **Produção de aguardente de cana.** 4. ed. Lavras: Editora UFLA, p 25-63, 2020.
- PORTUGAL, C. B. *et al.* **How native yeasts may influence the chemical profile of the Brazilian spirit, cachaça?** Food Research International, v. 91, p. 18-25, 2017.
- QUEIROZ, C. R. A. A., MORAIS, A. L., NASCIMENTO, E. A. **Caracterização dos taninos da aroeira-preta,** Rev. Arvore 26(4), 485–492, 2002.
- RIBEIRO, M. L. D. *et al.* **Tratamento físico-químico do caldo de cana produz cachaça de qualidade** Revista Ciência Agronômica, v. 48, p. 458-463, 2017.
- ROTA, M. B. PIGGOTT, J. R., FARIA, J. B. **Sensory profile and acceptability of traditional and double-distilled cachaça aged in oak casks** Journal of the Institute of Brewing Volume 119, Issue 4 p. 251-257, 2013.
- SANTIAGO, W. D. **Perfil físico-químico, compostos voláteis, carbamato de etila e compostos fenólicos de cachaças armazenadas em tonéis recémconfeccionados de**

carvalho e madeiras nativas brasileiras Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

SANTIAGO, W. D. *et al.* **Multivariate analysis for the characterization of physico-chemical profiles of cachaça produced in copper stills over a period of six years in Minas Gerais state** Journal of the Institute of Brewing Volume 121, Issue 2 p. 244-250. 2015.

SANTIAGO, W. D. *et al.* **Comparison and quantification of the development of phenolic compounds during the aging of cachaça in oak (*Quercus* sp) and amburana (*Amburana cearensis*) barrels.** American Journal of Plant Sciences, v. 5, n. 21, p. 3140-3150, 2014a.

SANTIAGO, W. D. *et al.* **Comparação do perfil físico-químico de cachaças envelhecidas em tonéis de carvalho (*Quercus* sp) e amburana (*Amburana cearensis*) e-xacta,** Belo Horizonte, v. 7, n.2, p. 17-29. 2014b.

SANTIAGO, W. D. *et al.* **Correlação entre extrato seco total, composição fenólica total e intensidade de cor de cachaças envelhecidas em tonéis de carvalho (*Quercus* sp) e amburana (*Amburana cearensis*) em um período de 12 meses.** E-xacta, Belo Horizonte, v. 7, n. 2, p. 9-15, 2014c.

SANTIAGO, W. D. *et al.* **Physicochemical profile and determination of volatile compounds in cachaça stored in new oak (*Quercus* sp.), amburana (*Amburana cearensis*), jatoba (*Hymenaeae carbouril*), balsam (*Myroxylon peruiferum*) and peroba (*Paratecoma peroba*) casks by SPME-GC–MS** Journal of the Institute of Brewing Volume 122, Issue 4 p. 624-634, 2016.

SANTIAGO, W. D. *et al.* **Investigation of Brazilian sugarcane spirits regarding their standardization and quality** Research, Society and Development, v. 9, n. 7, p. e387974117-e387974117, 2020.

SANTIAGO, W. D., CARDOSO, M. das G., NELSON, D. L. **Cachaça stored in casks newly constructed of oak (*Quercus* sp.), amburana (*Amburana cearensis*), jatoba (*Hymenaeae carbouril*), balsam (*Myroxylon peruiferum*) and peroba (*Paratecoma peroba*): alcohol content, phenol composition, colour intensity and dry extract** Journal of the Institute of Brewing Volume 123, Issue 2 p. 232-241, 2017.

SERAFIM, F. A. T., FRANCO D. W., **Chemical traceability of industrial and natural yeasts used in the production of Brazilian sugarcane Spirits** Journal of Food Composition and Analysis v. 38, p 98-105, 2015.

SERAFIM, F. A. T., PEREIRA-FILHO, E. R., FRANCO, D. W., **Chemical data as markers of the geographical origins of sugarcane Spirits** Food Chemistry, v. 196, p. 196-203, 2016.

SILVA, J. H. D. N. *et al.* **Monitoring the content of ethyl carbamate and copper in organic and conventional cachaça** Scientia Agricola, v. 77, 2019.

SILVELLO, G. C. *et al.* **New approach for barrel-aged distillates classification based on maturation level and machine learning: A study of cachaça** LWT, v. 140, 2021.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. **Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents.** American Journal of Enology and Viticulture, Davis, v. 20, n. 2, p. 144-158, 1965.

VILELA, F. J. *et al.* **Determination of the physical-chemical composition of homemade cachaças produced in the South of Minas Gerais and their mixtures.** Ciência e Agrotecnologia, 31(4), 1089– 1094. 2007.

WINSTEL, D., GAUTIER, E., MARCHAL, A., **Role of Oak Coumarins in the Taste of Wines and Spirits: Identification, Quantitation, and Sensory Contribution through Perceptive Interactions** J. Agric. Food Chem., 68, 7434–7443, 2020.

ZACARONI, L. M. *et al.* **Avaliação multivariada da composição fenólica de cachaças envelhecidas em diferentes barris de madeira** Científica, Jaboticabal, v.42, n.2, p.101–107, 2014.

ZACARONI, L. M. *et al.* **Caracterização e quantificação de contaminantes em aguardentes de cana.** Química Nova, 34, 320–324. 2011.

ZANINI, C. D. *et al.* **Extracting information from sensory analysis with the multi-way PARAFAC tool – Examples and possibilities** Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems Volume 243, 2023.