

A química dos *blends* de cachaça em diferentes madeiras

The chemistry of blend of cachaças aged in different woods

La química de las mezclas de cachaças envejecidas en diferentes maderas

Recebido: 12/08/2024 | Revisado: 22/08/2024 | Aceitado: 23/08/2024 | Publicado: 27/08/2024

Nelson José Leme Duarte

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-9827-6593>
Universidade Federal de Lavras, Brasil
E-mail: consuladodacachaca@gmail.com

Wilder Douglas Santiago

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4941-2527>
Universidade Federal de Lavras, Brasil
E-mail: wilderdsantiago@gmail.com

Antonia Isadora Fernandes

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7101-562X>
Universidade Federal de Lavras, Brasil
E-mail: fernandesisadora@hotmail.com

Maria Luísa Teixeira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3147-4423>
Universidade Federal de Lavras
E-mail: marialuisa.teixeira@ufla.br

Wilton Amaral dos Santos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2707-7756>
Universidade Federal de Lavras
E-mail: wiltonasantos1997@gmail.com

Danubia Aparecida de Carvalho Selvati Rezende

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9106-4250>
Universidade Federal de Lavras
E-mail: danubiaquimica@hotmail.com

Maria das Graças Cardoso

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8075-1725>
Universidade Federal de Lavras, Brasil
E-mail: mcardoso@ufla.br

Resumo

A cachaça, destilado mais consumido no Brasil, tem apresentado um crescimento no consumo, o que torna necessária a profissionalização do setor com novas tecnologias e a padronização de qualidade. Embora não seja obrigatório, o envelhecimento da cachaça em recipientes de madeira, como barris ou tonéis, melhora as características sensoriais da bebida, pois compostos fenólicos são extraídos da madeira e reagem com o álcool. Uma das técnicas usadas na maturação da cachaça é a criação de blends, que são misturas de cachaças envelhecidas em diferentes madeiras ou em madeira com tempos de maturação distintos, visando equilíbrio e identidade. Blends podem elevar as qualidades da cachaça, aumentando sua complexidade sensorial. O objetivo do estudo foi avaliar o perfil físico-químico de blends de cachaças envelhecidas em tonéis de diferentes madeiras. As amostras analisadas eram de cachaças produzidas em alambiques de cobre, oriundas dos estados de São Paulo e Paraíba, coletadas diretamente da linha de envase. Nas análises físico-químicas e dos marcadores químicos de envelhecimento dos blends, constatou-se diferenças químicas e físicas, com a presença acentuada de siringaldeído, vanilina e cumarina. Essas diferenças químicas confirmam a contribuição dos marcadores de envelhecimento na elaboração de blends de cachaça.

Palavras-chave: Cachaça; Marcadores de envelhecimento; Compostos fenólicos.

Abstract

Cachaça, the most consumed distilled beverage in Brazil, has shown an increase in consumption, making the professionalization of the sector necessary with new technologies and quality standardization. Although not mandatory, aging cachaça in wooden containers, such as barrels or casks, enhances the sensory characteristics of the beverage, as phenolic compounds are extracted from the wood and react with the alcohol. One of the techniques used in the maturation of cachaça is the creation of blends, which are mixtures of cachaças aged in different woods or in the same wood for different maturation times, aiming for balance and identity. Blends can elevate the qualities of cachaça, increasing its sensory complexity. The objective of the study was to evaluate the physicochemical profile of blends of cachaças aged in barrels made of different woods. The analyzed samples were cachaças produced in copper stills, originating from the states of São Paulo and Paraíba, collected directly from the bottling line. In the

physicochemical analyses and the chemical aging markers of the blends, chemical and physical differences were observed, with a higher presence of syringaldehyde, vanillin, and coumarin. These chemical differences confirm the contribution of aging markers in the elaboration of cachaça blends.

Keywords: Cachaça; Aging markers; Phenolic compounds.

Resumen

La cachaça, el destilado más consumido en Brasil, ha mostrado un aumento en el consumo, lo que hace necesaria la profesionalización del sector con nuevas tecnologías y la estandarización de la calidad. Aunque no es obligatorio, el envejecimiento de la cachaça en recipientes de madera, como barriles o toneles, mejora las características sensoriales de la bebida, ya que los compuestos fenólicos son extraídos de la madera y reaccionan con el alcohol. Una de las técnicas utilizadas en la maduración de la cachaça es la creación de mezclas (blends), que son combinaciones de cachaças envejecidas en diferentes maderas o en la misma madera con diferentes tiempos de maduración, buscando el equilibrio y la identidad. Las mezclas pueden elevar las cualidades de la cachaça, aumentando su complejidad sensorial. El objetivo del estudio fue evaluar el perfil fisicoquímico de mezclas de cachaças envejecidas en toneles de diferentes maderas. Las muestras analizadas eran de cachaças producidas en alambiques de cobre, originarias de los estados de São Paulo y Paraíba, recolectadas directamente de la línea de envasado. En los análisis fisicoquímicos y de los marcadores químicos de envejecimiento de las mezclas, se observaron diferencias químicas y físicas, con una mayor presencia de siríngaldehído, vainillina y cumarina. Estas diferencias químicas confirman la contribución de los marcadores de envejecimiento en la elaboración de mezclas de cachaça.

Palabras clave: Cachaça; Marcadores de envejecimiento; Compuestos fenólicos.

1. Introdução

Prática comum entre as bebidas alcoólicas destiladas, reservar parte da produção para envelhecimento em barris de madeira não chega a ser uma novidade. Há séculos, os *scotches whiskies* são envelhecidos em barris de carvalho, assim a maioria das bebidas destiladas, inclusive a cachaça. As mais variadas bebidas destiladas como o rum, o whisky bourbon, o *scotch whisky* e tequila, dentre outros, independente de origem, utilizam os carvalhos, americano, europeu ou o francês especificamente, para envelhecimento (Stephenson, 2017).

Muito embora a cachaça e seus padrões de identidade e qualidade – PIQ – seja definida pelo Ministério da Agricultura e Pecuária – MAPA – pela Portaria 539, de 26 de dezembro de 2022, não existe na legislação referência às madeiras que podem ser utilizadas para armazenamento ou envelhecimento da cachaça, bem como a legislação aborda a presença de compostos fenólicos sem detalhar a ação desses compostos na maturação da cachaça.

O peculiar no tocante à cachaça é que, embora o envelhecimento seja opcional, a legislação permite o uso de várias madeiras além do tradicional carvalho, e a riqueza da nossa flora é um campo a ser desbravado, testado e ter trabalhos publicados com estudos mais apurados sobre o efeito de madeiras nativas nas cachaças, bem como de outras madeiras de origem extrafronteiras, como o ainda pouco explorado eucalipto. O desafio é um segundo tabu que se refere à crença de que só o carvalho é a madeira própria para fabricação de barris. Podemos mencionar pelo menos 29 madeiras já testadas e aprovadas, com cachaças sendo comercializadas (Novo, 2020).

A madeira é composta por uma grande quantidade de polímeros, tais como celulose, hemicelulose e lignina. Todavia, contém moléculas menores, tais como ácidos voláteis e não voláteis, açúcares, ácidos graxos, triacilgliceróis, taninos, terpenos, fenóis voláteis, lactonas, entre outras, que podem ser extraídas e modificadas durante o processo de envelhecimento (Cardoso, 2020).

As moléculas estruturais da madeira (celulose, hemicelulose e lignina), também denominadas macromoléculas, são protagonistas na transformação do destilado e responsáveis pela geração dos marcadores de envelhecimento (Cardoso, 2020).

O envelhecimento é a última etapa do processo de produção, mas não é obrigatória sua realização. É uma etapa importante na fabricação de cachaça, pois possibilita ao produtor agregar valor à sua bebida. Nessa etapa ocorrem diversas reações químicas entre os compostos extraídos da madeira e alguns compostos presentes na bebida, os quais são provenientes de etapas anteriores ao envelhecimento. Os principais compostos extraídos da madeira pelos destilados são: óleos voláteis,

compostos fenólicos, substâncias tânicas, açúcares, glicerol e ácidos orgânicos não voláteis. Entre esses, destaca-se a importância do estudo de compostos fenólicos em cachaça envelhecida, devido à importância de compostos antioxidantes para a vida e a saúde humana (Cardoso, 2020; Santiago *et al.*, 2017).

Assim, o objetivo do trabalho foi realizar uma avaliação qualitativa e quantitativa dos compostos presentes em diferentes amostras de *blends* de cachaças envelhecidas em tonéis de diferentes madeiras, a fim de melhor entender e caracterizar a existência de compostos fenólicos marcadores de envelhecimento em diferentes madeiras nativas brasileiras e madeiras importadas, no caso o carvalho americano e o carvalho francês, largamente utilizadas para a maturação das cachaças na busca de uma bebida singular para o produtor.

2. Metodologia

2.1 Obtenção das Amostras

Foram obtidas três amostras de cachaças de produtores dos estados de São Paulo e Paraíba - Brasil. Foram utilizadas para formação do pé-de-cuba leveduras secas CA-11 adquiridas do fornecedor LNF nas amostras nº 1 e nº 2 e leveduras secas Canamax adquiridas do fornecedor Lallemand Brasil na amostra nº 3. As amostras foram classificadas como *blend* nº 1, composto por cachaças envelhecidas em barris de carvalho americano e carvalho francês, ambas envelhecidas em barris de 200 litros, por no mínimo 1 ano, na proporção básica de 70 % carvalho americano e 30 % carvalho francês. O *blend* nº 2, mistura de cachaças envelhecidas separadamente em barris de castanheira e jaqueira, ambos de 200 litros, por no mínimo 1 ano, cachaças armazenadas separadamente em tonéis de amburana e bálsamo de 10000 litros e uma em jequitibá de 5000 litros por um período mínimo de 8 meses. O *blend* nº 3, produzido de cachaças armazenadas separadamente, em cada madeira, em tonéis de madeiras de origem nativa brasileira de 1000 litros cada um: amburana, bálsamo, ipê e jequitibá por aproximadamente 1 ano cada, e adicionada de cachaça envelhecida separadamente em barris de pau-brasil de 200 litros (tempo indeterminado) e de cachaça envelhecida separadamente em um parol de jatobá de 500 litros por 3 anos. Por compromisso de cláusula de fidelidade firmado com os produtores dos *blends* nº 2 e nº 3 as proporções de cada madeira utilizada na composição destes *blends* não podem ser reveladas.

Todas as bebidas foram produzidas em alambiques de cobre, aquecidos por vapor oriundo de caldeira, fornecidas diretamente por seus respectivos produtores e coletadas diretamente da linha de envase, tal e qual chegam ao público consumidor. A Tabela 1 a seguir demonstram a ficha de como os blends foram elaboradas pelo *Master Blender*.

Tabela 1 - Ficha de elaboração dos blends por madeira utilizada.

Madeira	Blend nº 1	Blend nº 2	Blend nº 3
Amburana		ND	ND
Bálsamo		ND	ND
Castanheira		ND	
Carvalho americano	70%		
Carvalho francês	30%		
Ipê			ND
Jaqueira		ND	
Jatobá			ND
Jequitibá		ND	ND
Pau-brasil			ND

Legenda: ND: não divulgado por cláusula de confidencialidade. Fonte: Autores (2024).

Todos os *Blends* desse estudo foram elaborados pelo *Master Blender* Nelson José Leme Duarte, utilizando cachaças

armazenadas e envelhecidas separadamente em tonéis, barris e parol de madeiras tostadas conforme orientação prévia, e que proporcionaram a avaliação físico-química e análise dos marcadores químicos. A execução dos *blends* foi realizada em campo com base na avaliação sensorial de cada amostra bruta da cachaça envelhecida ou armazenada em cada madeira separadamente. De posse desses dados, de avaliação sensorial, subjetiva e baseada na experiência e habilidade do *Master Blender*, foram combinadas as proporções de cada cachaça individualmente, procedidas as correções percentuais necessárias até a obtenção do resultado desejado, mantidas as receitas em sigilo.

As amostras foram enviadas ao Laboratório de Análise de Qualidade de Aguardentes do Departamento de Química (DQI) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), no estado de Minas Gerais, onde foram realizadas as análises físico-químicas e cromatográficas. Todos os parâmetros foram realizados em triplicatas.

2.2 Análises físico-químicas

As análises foram realizadas de acordo com as especificações estabelecidas pela Instrução Normativa nº 24, de 08 de setembro de 2005, do Ministério Agricultura e Pecuária – MAPA (Brasil, 2005). Os parâmetros analisados foram grau alcoólico, acidez volátil, ésteres, aldeídos, furfural, cobre e extrato seco.

2.3 Análises cromatográficas

As análises foram realizadas por cromatografia de fase líquida (HPLC-DAD e HPLC-FLD) e gasosa (GC-FID).

2.3.1 Álcoois superiores

A determinação dos álcoois superiores foi realizada utilizando a técnica de cromatografia em fase gasosa (GC-FID). O equipamento utilizado foi um cromatógrafo gasoso (Perkin Elmer, Clarus 580) com injeção automática. Utilizou-se a metodologia proposta por Santiago *et al.* (2016) e Barbosa *et al.* (2023). A separação foi realizada em uma coluna DB Wax (30 m x 0,25 mm; 0,25 µm), Split 1:10. A temperatura do injetor e detector foram de 150 °C e 170 °C, respectivamente. Utilizou-se como gás de arraste Nitrogênio (N₂ - White Martins, Rio de Janeiro, Brasil) com fluxo de 1,4 ml min⁻¹. A programação de temperatura começou em 35 °C por quatro minutos, aumentou para 80 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹, manteve-se por 1 minuto e depois aumentou para 120 °C a uma taxa de 20 °C min⁻¹, onde foi mantida por 1 minuto. A temperatura foi então aumentada para 140 °C a uma taxa de 25 °C min⁻¹ e mantida por 30 segundos. O tempo total de corrida foi de 13,48 min. A identificação dos compostos foi realizada por comparação do tempo de retenção das amostras em relação aos padrões e a quantificação foi realizada por padronização externa.

2.3.2 Carbamato de etila e acroleína

A detecção e quantificação dos analitos foram realizadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC). As análises foram realizadas em um HPLC Shimadzu, serie 10A, equipado com duas bombas de alta pressão modelo SPD-M20A, degaseificador modelo DGU-20A3, interface modelo CBM-20A, injetor automático modelo SIL-10AF e detector de arranjo de diodos (PDA) e fluorescência (FLD). A concentração de carbamato de etila foi determinada segundo Machado *et al.* (2013) e Santiago *et al.* (2017b) nas amostras previamente derivatizadas com xantidrol, utilizando o detector de fluorescência (HPLC-FLD) em comprimentos de onda de excitação e emissão de 233 e 600 nm, respectivamente, com um fluxo de 0,75 ml min⁻¹, e coluna Agilent-Zorbax Eclipse AAA (4,6 mm x 150 mm; 5 µm) conectada a uma pré-coluna Agilent-Zorbax Eclipse AAA (4,6 mm x 12,5 mm; 5 µm). A quantificação de acroleína foi realizada segundo o método de Nascimento *et al.* (1997), Zacaroni *et al.* (2011) e Caetano *et al.* (2022). A princípio as amostras foram derivatizadas com 2,4-dinitrofenilhidrazona, utilizando um detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD) com comprimento de onda de 365 nm, fluxo de 0,9 ml min⁻¹, e as separações

foram realizadas em uma coluna Agilent-Zorbax Eclipse XDB-C18 (250 mm x 4,6 mm; 5 µm) acoplada a uma pré-coluna Agilent-Zorbax Eclipse XDB-C18 (12,5 mm x 4,6 mm; 5 µm). A identificação dos compostos foi realizada por comparação do tempo de retenção das amostras em relação aos padrões e a quantificação foi realizada por padronização externa.

2.4 Marcadores químicos de cachaças envelhecidas

Os compostos fenólicos foram avaliados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). As análises foram realizadas no mesmo HPLC citado anteriormente usando o detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD) no comprimento de onda de 280 nm, fluxo de 0,8 ml min⁻¹ e volume de injeção de 20 µL. A coluna empregada foi uma Agilent-Zorbax Eclipse XDB-C18 (4,6 mm x 250 mm; 5 µm) conectada a uma pré-coluna Agilent-Zorbax Eclipse XDB-C18 (4,6 mm x 12,5 mm; 5 µm). A metodologia utilizada para a análise dos 12 compostos fenólicos nas cachaças em estudo foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Santiago *et al.* (2014, 2016). Os compostos fenólicos analisados foram o ácido gálico, catequina, ácido vanílico, fenol, ácido siríngico, vanilina, siringaldeído, ácido p-cumárico, ácido sinápico, cumarina, 4-metilumbeliferona e ácido o-cumárico. O método utilizado para a quantificação foi o da padronização externa. As amostras e os padrões foram filtrados em membrana de polietileno de 0,45 µm (Milipore) e injetados diretamente no sistema cromatográfico. As injeções dos padrões e das amostras foram comparadas pelo tempo de retenção e o perfil cromatográfico das amostras, comparados aos dos padrões.

2.5 Intensidade da cor

A determinação da intensidade de cor das cachaças foi feita por meio de leituras espectrofotométricas a 420 nm (comprimento com maior resposta na varredura), utilizando-se cubetas de quartzo, em um espectrofotômetro Shimadzu UV-1601 PC (Anjos *et al.*, 2011; Santiago *et al.*, 2017a).

2.6 Análises estatísticas

Utilizou-se o delineamento inteiramente casualizado (DIC) em esquema de parcelas subdivididas no espaço. Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, sendo as médias comparadas pelo teste de Schott Knott ao nível de 95% de confiança, usando o programa estatístico SISVAR (Ferreira, 2011).

3. Resultados e Discussão

3.1 Análises físico-químicas

Os resultados das análises físico-químicas e cromatográficas dos *Blends* podem ser observados na Tabela 2. De acordo com os resultados, pode-se observar uma diferenciação na composição química, fato já esperado, visto que o processo de envelhecimento tende a agregar compostos que apresentam modificações, nas bebidas, quanto a suas características organolépticas. Vale destacar que os *blends* nº 1 e 2 não atenderam a legislação vigente quanto ao furfural e grau alcoólico encontrado, respectivamente, porém métodos de “blendagem” podem ser usados para suas correções (Brasil, 2022). De acordo a literatura, Santiago *et al.* (2014, 2017b), Cardoso (2020) e Barbosa *et al.* (2022) a diminuição da graduação alcoólica de cachaças, ao longo do envelhecimento, armazenamento ou maturação, ocorre pelos poros da madeira do tonel ou barril e pela reação do etanol com outras substâncias características da bebida.

Já a presença de furfural acima do permitido pela legislação na amostra nº 01 indica falha na aplicação de Boas Práticas de Fabricação, indicativo de falta de controle da temperatura durante a destilação (corte da fração “cauda”) e também pode ser explicado pela tosta aplicada em algum tonel utilizado (Barbosa *et al.*, 2022; Gonçalves; Rosa. Uetanabaro, 2009). A

presença em concentração de furfural próximo de zero na amostra n° 03 demonstra um maior comprometimento com a aplicação das Boas Práticas de Fabricação, assim como também na amostra n° 02, muito embora já próximo ao equivalente à metade do permitido pela legislação.

Pelos dados foi possível considerar que não houve variação significativa da densidade relativa das amostras, apesar de envelhecidas ou armazenadas em recipientes de madeiras diferentes (carvalho americano e carvalho europeu, amburana, bálsamo, castanheira, ipê, jaqueira, jatobá, jequitibá e pau-brasil). No entanto, o *blend* n° 01, mistura de carvalhos francês e americano, apresentou um índice de acidez volátil muito superior aos demais *blends*, fato que pode ser explicado pelos extrativos incorporados na bebida pela madeira em questão, pois sabe-se que os compostos fenólicos são de caráter ácido. Para Zacaroni *et al.* (2009, 2015), Barbosa *et al.* (2022), Cardoso (2020) e Santiago *et al.* (2014, 2016), a incorporação de alguns compostos extraídos da madeira, tais como ácidos orgânicos não voláteis, componentes secundários, taninos e compostos fenólicos favorecem o aumento da acidez em cachaças submetidas ao processo.

Tabela 2 - Avaliação físico-química e marcadores químicos de envelhecimento dos blends produzidos com cachaças envelhecidas em diferentes tonéis e barris.

Parâmetros	Blend 1	Blend 2	Blend 3	MAPA
Exame organoléptico	Normal	Normal	Normal	-x-
Densidade relativa (20°C)	0,95±0,01a	0,95±0,01a	0,94±0,01a	-x-
Cobre ³	1,09±0,07a	0,15±0,07b	0,19±0,01b	5,0
Extrato seco total ⁵	0,68±0,01b	2,16±0,62a	0,43±0,45b	-x-
Grau alcoólico real ²	39,30±0,03a	37,13±0,03b	40,57±0,03a	48,0 - 38,0
Acidez volátil ¹	79,29±0,06a	39,95±0,03b	36,56±0,02b	150,0
Álcoois superiores totais ¹	248,56±2,36a	208,32±0,14c	236,86±1,35b	360,0
Álcool n-propílico ¹	57,23±1,15c	83,38±0,76a	67,89±0,74b	-x-
Álcool isobutílico ¹	69,24±0,41a	49,32±0,61b	58,07±0,17b	-x-
Álcool isoamílico ¹	122,08±0,81a	75,62±1,51c	110,89±0,44b	-x-
Álcool sec-butílico ¹ (LD: 0,48 / LQ: 1,60)	< LD	< LD	3,67±0,04a	10,0
Álcool n-butílico ¹ (LD: 0,36 / LQ: 1,22)	< LQ	< LQ	1,25±0,02a	3,0
Furfural ¹	6,13±0,08a	2,47±0,07b	0,75±0,07c	5,0
Aldeídos ¹	14,31±0,07a	10,10±0,01a	13,86±0,01a	30,0
Ésteres ¹	46,51±0,03b	96,11±0,08a	30,03±0,02c	200,0
Álcool metílico ¹ (LD: 0,19 / LQ: 0,63)	5,77±0,07a	1,77±0,14b	< LD	20,0
Acroleína ¹ (LD: 0,08 / LQ: 0,25)	< LQ	< LQ	< LQ	5,0
Carbamato de etila ⁴ (LD: 1,61 / LQ: 5,36)	209,04±0,89a	35,21±0,90b	8,63±0,52c	210,0

Legenda: ND: Não detectado; LD: Limite de detecção; LQ: Limite de Quantificação. Unidades: ¹mg/100 ml de álcool anidro; ²% v/v a 20°C; ³mg/L; ⁴µg/L; ⁵g/L. Média ± desvio-padrão; médias seguidas de mesma letra nas linhas são consideradas iguais pelo teste de Scott-Knott ($\alpha = 5\%$). Fonte: Autores (2024).

Com relação à presença de álcoois superiores totais, pode-se observar uma equivalência entre as amostras n° 01 e amostra n° 03, com leve queda para a amostra n° 02. Os principais álcoois superiores encontrados nas aguardentes de cana são o amílico, isoamílico, propanol, isobutanol e butanol (Cardoso, 2020; Cavalcanti, 2009). A variação dos índices de álcool n-

propílico apresenta maior presença nas amostras nº 02 e nº 03, e menor presença na amostra nº 01. O álcool isobutílico e o álcool isoamílico, no entanto, aparecem em maior quantidade na amostra nº 01, seguida pela amostra nº 03, com significativa diferença para as quantidades apontadas na amostra nº 02. Já os álcoois sec-butílico e n-butílico só marcam presença na amostra nº 03, ficando abaixo do limite de detecção e de quantificação nas demais amostras, o que nos permite concluir que as madeiras utilizadas para armazenamento ou envelhecimento não contribuem de forma isolada para a presença em maior ou menor concentração destes compostos. A baixa concentração de álcoois superiores encontrados neste estudo pode estar relacionada com os cuidados no corte da cana, assim como no tempo de espera para a moagem e fermentação (Cardoso, 2020).

Os aldeídos estão presentes na cachaça, sendo a maioria indesejável do ponto de vista toxicológico. Trata-se de compostos voláteis, de odor penetrante, que afetam o aroma das bebidas alcoólicas. Podem ter origem como resultado da ação das leveduras durante estágios preliminares do processo de fermentação (Cardoso, 2020). O acetaldeído é o principal aldeído presente na bebida e quando em excesso é um dos agentes responsáveis pela ressaca, sendo metabolizado no organismo pela enzima aldeído- desidrogenase, que o converte em acetato (Bortoletto, 2024). De maneira geral, a concentração de aldeídos apresentou pequena variação nos *blends* em estudo e apresentam concentrações abaixo do limite previsto na legislação. As reações químicas mais importantes durante o envelhecimento de bebidas são a oxidação (que, a partir dos aldeídos, leva à formação dos ácidos orgânicos) e a formação de acetal. Os equilíbrios entre acetal e aldeídos são particularmente importantes para um aroma específico, pois aldeídos frequentemente têm odor desagradável e pungente, enquanto os acetais são agradáveis e frutados (Barbosa *et al.*, 2022; Cardoso, 2020; Santiago *et al.* 2014, 2017a). A presença do acetaldeído é facilmente detectada na hora da degustação da cachaça devido ao incômodo provocado nas fossas nasais, gerando até lacrimejamento (Cardoso, 2020). Sensorialmente, nenhuma das três amostras apresenta essa característica indesejada.

Na etapa de maturação, armazenamento e envelhecimento, podem ocorrer o aumento expressivo na concentração de alguns compostos secundários. Dentre esses, destacamos os ésteres, que são formados por meio da reação entre os álcoois e os ácidos orgânicos presentes na bebida e extraídos da madeira. Tais compostos, juntamente com os álcoois superiores, aldeídos e ácidos, são responsáveis pela formação do sabor e do aroma, compondo, assim, o chamado “*flavour*” ou “*bouquet*” da cachaça (Cardoso, 2020). Pelos resultados, foi constatada uma significativa variação na concentração de ésteres, dos *blends* elaborados, devido as distintas cachaças e madeiras usadas em sua confecção. O *blend* nº 02, em particular, apresentou a maior concentração de ésteres em relação aos *blends* nº 1 e nº 3, o que pode ser comprovado sensorialmente ao se avaliar as cachaças pré- envase, em teste prático de avaliação dos lotes feito pelo *Master Blender*. A presença de ésteres em maiores quantidades pode comprovar uma complexidade aromática maior nas bebidas, que pode ser facilmente percebida em uma avaliação sensorial.

O acetato de etila corresponde a cerca de 80% dos ésteres na cachaça e sua produção ocorre principalmente durante a fermentação, mas também após a destilação, pela transesterificação entre ésteres, álcoois e ácidos da bebida. É responsável pela caracterização de aroma frutado, com notas de maçã, pêra, framboesa, pêssego e groselha; porém quando em alta concentração (acima do estabelecido pela legislação) promove aroma e sabor enjoativo para a bebida (Bortoletto, 2024; Miranda *et al.*, 2006; Parazzi *et al.*, 2008; Pereira *et al.*, 2003). No processo de envelhecimento, os ésteres aromáticos são gerados pela interconversão dos compostos fenólicos e álcoois, como siringato de etila e vanilato de etila e os ésteres extraídos da madeira, como o homovanilato de metila e o siringato de metila (Vichi *et al.*, 2007)

O metanol é um álcool particularmente indesejável na cachaça, sendo originado da degradação da pectina, que é um polissacarídeo presente na cana-de-açúcar (Mognon *et al.*, 2009). Em todas as amostras analisadas o metanol aparece em pequenas proporções, porém é digno de nota que na amostra nº 3 está abaixo do limite de detecção. Resultado que demonstrou, que no processo da moagem o caldo teve uma boa filtração antes da etapa de fermentação.

Nenhuma das amostras apresentou concentrações de acroleína próximos ao máximo estabelecido pela legislação. A

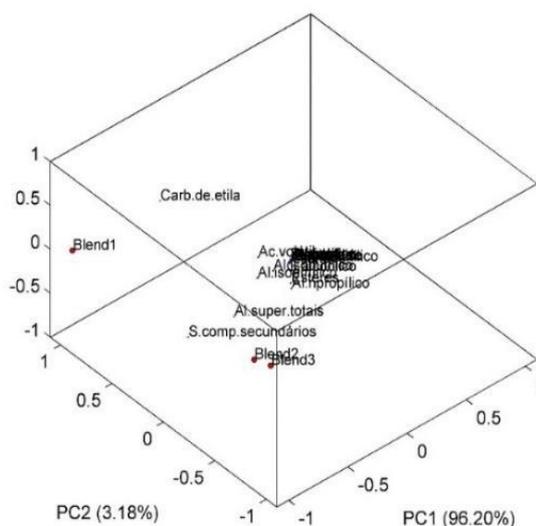
acroleína (2-propenal) (C_3H_4O) é um aldeído, se refere a um composto extremamente tóxico, irritante aos olhos e ao nariz, sendo também responsável pelos aromas penetrantes e apimentados agregados à bebida. Sua formação acontece na fermentação, por meio da desidratação do glicerol associado a bactérias termoativas *Bacillus amaracrylus* e *Lactobacillus colinooides*. Apesar de o mecanismo de formação não estar claro, o metabolismo dessas bactérias é capaz de converter o glicerol a 3-hidroxipropionaldeído (ambiente anaeróbico), que é transformado por desidratação térmica em acroleína. Apesar de não haver certeza, o sabor apimentado das bebidas destiladas é atribuído a este composto. A exposição prolongada pode causar irritação no sistema respiratório de animais e humanos (Bauer et al., 2010; Cardoso, 2020; Lago & Welker, 2019; Las Hieras et al., 2020; Souza, 2021; Zacaroni et al., 2017).

Por fim, a presença de carbamato de etila aparece em quantidade particularmente preocupante no *blend* nº 01, próximo do limite legal permitido, enquanto nos *blends* nº 02 e nº 03 estejam muito abaixo do permitido, fato imprescindível que não fuja do controle dos responsáveis pela produção. O carbamato de etila (CE) é um contaminante químico presente em alimentos fermentados, como pão, iogurte, vinho, cerveja assim como em bebidas destiladas, como uísque e cachaça. É reconhecido como carcinógeno em testes laboratoriais envolvendo animais, por isso é considerado um provável carcinógeno para humanos. (Santos, 2017). Mais uma vez pode ser constatada a pouca preocupação com as Boas Práticas de Fabricação na produção do *blend* nº 1. Conforme disposto acima, a presença do carbamato de etila é reconhecidamente prejudicial à saúde humana. Sua prevenção ou correção, porém, são passíveis de aplicação, desde que respeitadas as práticas recomendadas. A velocidade, a temperatura e o modo que a destilação é conduzida, bem como o material do destilador, também fazem grande diferença nas concentrações de CE no destilado. Cachaças destiladas em alambique de cobre, com destilação lenta, o uso de deflegmador e sistemas de resfriamento, e a separação correta das frações “cabeça”, “coração” e “cauda”, apresentam menores teores de CE. Técnicas simples que previnem a formação do CE após a destilação envolvem o armazenamento em ausência de luz e sob temperaturas controladas. Redestilação e filtração com carvão vegetal são técnicas também utilizadas para reduzir os teores de CE no produto final (Santos, 2017). A fermentação é a etapa que mais produz o carbamato de etila na ordem de miligramas, bem acima do permitido pela legislação brasileira. Porém uma destilação bem conduzida com a separação correta das frações cabeça, coração e cauda consegue eliminar quase por completo a contaminação proveniente da fermentação (Baffa Júnior, 2011).

Medidas simples como uma separação correta da destilação, estocagem do destilado em ambiente sem luz ultravioleta e na ausência de cobre já seriam suficientes no controle do carbamato de etila (Baffa Júnior, 2011).

Para efeito de comparação dos resultados da avaliação físico-química dos *blends* de cachaças envelhecidas/armazenadas, aplicou-se a ACP. Na Figura 1 mostra-se o gráfico biplot PC1 x PC2 dos loadings e scores, em que se relacionam os parâmetros físico-químicos dos *blends* elaborados com distintas cachaças envelhecidas em diferentes tipos de madeiras. A ACP mostrou que, com a primeira componente e a segunda componente principal, foi possível descrever 99,4% dos dados, sendo 96,2% da variância total descrita pela primeira componente principal. Observando-se a Figura 1, pode-se constatar que o *blend* nº1 se diferiu dos demais *blends* principalmente pelo parâmetro carbamato de etila, assim, podemos inferir que reações químicas podem ter ocorrido no processo de fermentação, destilação e envelhecimento das bebidas utilizadas na confecção deste *blend*, ocasionando uma contaminação por um contaminante altamente carcinogênico. Os demais parâmetros apresentaram uma pequena singularidade para os demais *blends*, resultado semelhante ao observado no teste de média encontrado na Tabela 2.

Figura 1 - Gráfico biplot PC1 x PC2 dos loadings e scores dos *blends* em estudo, quanto aos seus parâmetros físico-químicos.



Fonte: Autores (2024).

3.2 Marcadores de envelhecimento

As principais reações que ocorrem no processo de envelhecimento de cachaças são as reações entre os compostos secundários provenientes da destilação, as extrações diretas dos componentes da madeira, as decomposições de macromoléculas da madeira (celulose, hemicelulose e lignina) e a subsequente incorporação desses compostos à bebida. Além dessas, podem ocorrer reações entre os compostos da madeira e os compostos originais do destilado (Barbosa *et al.*, 2022; Santiago *et al.*, 2017a).

Os resultados dos compostos marcadores de envelhecimento de cachaças estão apresentados na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3 - Marcadores químicos (compostos fenólicos) de envelhecimento dos blends produzidos com cachaças envelhecidas em diferentes tonéis/barris.

	<i>Blend 1</i> (mg L ⁻¹)	<i>Blend 2</i> (mg L ⁻¹)	<i>Blend 3</i> (mg L ⁻¹)	LD/LQ (mg L ⁻¹)
Ácido gálico (AGA)	0,30 ± 0,01b	0,63 ± 0,01a	0,22 ± 0,01b	0,03/0,12
Catequina (CAT)	0,31 ± 0,06a	< LQ	< LQ	0,04/0,15
Ácido vanílico (AVA)	0,31 ± 0,01a	0,31 ± 0,01a	0,50 ± 0,05a	0,03/0,13
Fenol (FE)	ND	0,44 ± 0,02a	0,19 ± 0,01b	0,03/0,09
Ácido siríngico (ASIR)	1,17 ± 0,09a	< LQ	1,26 ± 0,01a	0,04/0,14
Vanilina (VA)	1,02 ± 0,01a	0,10 ± 0,02c	0,27 ± 0,01b	0,02/0,09
Siringaldeído (SIR)	5,37 ± 0,13a	1,02 ± 0,01b	0,46 ± 0,01c	0,03/0,12
Ácido <i>p</i> -cumárico (PCU)	< LQ	ND	ND	0,02/0,09
Ácido sináptico (ASIN)	ND	ND	ND	0,03/0,11
Cumarina (CU)	ND	1,02 ± 0,04b	1,48 ± 0,09a	0,02/ 0,08
4-metilumbeliferona (4MUMB)	ND	ND	ND	0,03/0,11
Ácido <i>o</i> -cumárico (OCU)	ND	< LQ	0,39 ± 0,01a	0,02/0,07

Legenda: ND: Não detectado; LQ: Limite de Quantificação. Média ± desvio-padrão; médias seguidas de mesma letra nas linhas são consideradas iguais pelo teste de Scott-Knott ($\alpha = 5\%$). Fonte: Autores (2024).

De acordo com os resultados apresentados, foi possível observar que os *blends* apresentaram valores distintos nos compostos analisados, tanto em termos de concentração e identificação. O *blend* nº1 apresentou o siringaldeído (5,37 mg L⁻¹) e vanilina (1,02 mg L⁻¹) como compostos majoritários, o *blend* nº 2 teve como majoritários o siringaldeído (1,02 mg L⁻¹) e cumarina (1,02 mg L⁻¹) e o *blend* nº 3 o ácido siríntrico (1,26 mg L⁻¹) e cumarina (1,48 mg L⁻¹). Resultados esperados, visto que esses principais compostos majoritários já foram relatados na literatura como marcadores químicos das madeiras usadas para confecção dos blends. Essas predominâncias corroboram, com alguns estudos encontrados na literatura (Anjos *et al.*, 2011; Barbosa *et al.*, 2022; Dias; Maia; Nelson, 1998; Santiago *et al.*, 2012; 2014a; 2017b; Zacaroni *et al.*, 2011; 2015). A etapa de envelhecimento de cachaça em diferentes madeiras, importadas e nacionais, acarreta uma incorporação elevada e progressiva das concentrações de compostos fenólicos. Apesar de complexo, o mecanismo de incorporação e aumento gradativo nos teores de ácidos e aldeídos parece seguir o seguinte esquema: aldeídos cinâmicos (coniferaldeído e sinapaldeído), aldeídos benzoicos (vanilina e siringaldeído) e ácidos benzoicos (ácido vanílico e ácido siríntrico) (Anjos *et al.*, 2011; Cardoso, 2020; Santiago *et al.*, 2017a).

A literatura internacional, principalmente a referente ao uísque e ao vinho, aponta vários compostos que podem ser utilizados como marcadores de envelhecimento em bebidas. Entre eles, temos os compostos fenólicos de baixo peso molecular, que são extraídos da madeira durante o seu período de armazenamento por vários mecanismos de degradação da celulose, hemicelulose e da lignina, que se constituem nos componentes majoritários da madeira (Aquino *et al.*, 2006).

Durante o envelhecimento são gerados os congêneres que agregam valores sensoriais e, conseqüentemente, financeiros aos destilados. Em função das peculiaridades existentes no processo de envelhecimento, como: os aspectos da tanoaria (capacidade do recipiente, tipo de madeira, intensidade da sua queima, número de virtudes do tonel, etc.), os aspectos ambientais (temperatura e umidade) e o tempo de estocagem propriamente dito; um destilado pode ser detentor de características singulares que o valorize e o destaca em relação aos demais (Anjos *et al.*, 2011; Aquino *et al.*, 2006; Cardoso, 2020).

Há controvérsias sobre a denominação de “compostos marcadores de envelhecimento”, pois a presença e concentrações desses compostos não dependem somente do tempo de envelhecimento, e sim, da espécie de madeira, secagem, procedimentos de fabricação do tonel, queima, entre outros, o que pressupõe que foram maturados em recipientes de madeira, independente do volume total do recipiente (Andrade, 2022).

Dentre os marcadores de envelhecimento, o siringaldeído agrega características agradáveis à cachaça, e é muito marcante em cachaças envelhecidas em carvalho. As cumarinas são derivadas do ácido cinâmico por ciclização da cadeia lateral do ácido *o*-cumárico e praticamente inexistem no carvalho, porém tem presença aromática forte em *blends* que usam cachaças armazenadas em amburana, com notas que remetem à erva doce, cumaru e canela, dentre outras. (Maia *et al.*, 2023; Soares, 2002).

Como mencionado anteriormente, nas amostras consideradas para o estudo não havia uniformidade dos barris e tonéis entre os engenhos, cada qual armazenando ou envelhecendo a cachaça em recipientes de madeira de diferentes fornecedores, tamanhos díspares e tostas de intensidades variadas, que certamente afetaram os resultados de acordo com suas características construtivas e de tratamento pré-envelhecimento, fatores que corroboram com estudos de Santiago *et al.* (2017a) e Barbosa *et al.* (2022).

Com base nos resultados obtidos, foi possível constatar a presença dos compostos fenólicos vanilina e siringaldeído com maior relevância no *blend* nº 1, cachaças envelhecidas em carvalhos que de acordo com relatos de literatura são justificadas pelas notas doces percebidas no aroma sabor da cachaça. Vanilina é o aldeído fenólico que mais influencia o aroma de destilados, devido ao seu baixo limiar de detecção sensorial, trazendo aromas agradáveis de baunilha (Castro, 2020).

Muito embora os marcadores de envelhecimento não permitam determinar com precisão o tempo de envelhecimento

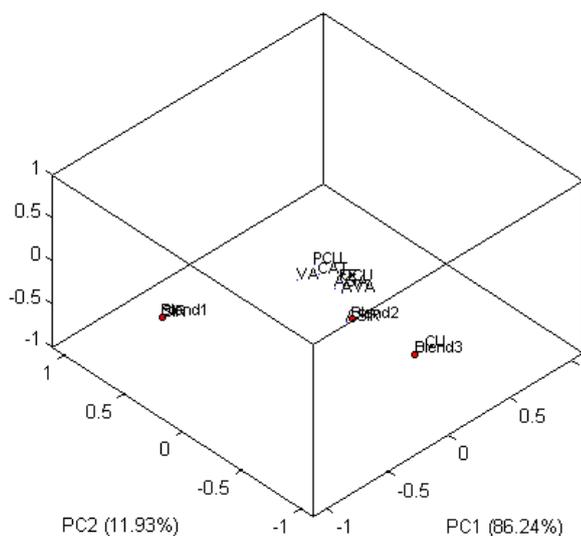
da cachaça, a detecção de sua presença nas análises nos permite atestar a veracidade do mesmo, uma vez que esses marcadores não são encontrados em cachaças não envelhecidas e possibilitam verificar a veracidade do envelhecimento, independente da adição, ou não, do corante caramelo permitido pela legislação. Dessa forma, a presença ou ausência de marcadores de envelhecimento na bebida pode revelar à fraude ou atestar sua qualidade (Aquino *et al.*, 2006).

A identificação de substâncias extraídas no processo de envelhecimento levou ao desenvolvimento de um método analítico para quantificar e determinar os compostos químicos naturais de diferentes madeiras que são incorporados pela cachaça, sempre em comparação com o carvalho (*Quercus* sp.), árvore usada largamente em todo o mundo para envelhecer bebidas alcoólicas como uísque, vinho e conhaque. Em trabalho de Franco (2006), 15 a 20 espécies de madeiras foram comparadas com o carvalho. Munidos de um espectrômetro de massas de múltiplo estágio, capaz de verificar, por exemplo, a estrutura e o peso molecular de compostos químicos, os pesquisadores analisaram substâncias chamadas de polifenóis extraídas das madeiras pelas bebidas. Polifenóis como a catequina são benéficos para a saúde e eles contribuem para inibir o processo de deposição de gordura nas artérias.

Alguns compostos fenólicos não se apresentam em forma livre nos tecidos vegetais. São aqueles presentes sob a forma de polímeros, na qual pode-se citar os taninos e as ligninas. Os taninos são compostos de alto peso molecular, que conferem ao alimento a sensação de adstringência, e são polímeros de catequina e/ou leucoantocianidina, não prontamente hidrolisáveis por tratamento ácido. As ligninas são polímeros complexos de grande rigidez e resistência mecânica, e sua hidrólise alcalina libera uma grande variedade de derivados dos ácidos benzóico e cinâmico, responsáveis pelas mudanças organolépticas das bebidas envelhecidas (Soares, 2002).

A Figura 2 representa o gráfico biplot PC1 x PC2 dos loadings e scores, na qual se relacionam os compostos fenólicos dos blends de cachaças envelhecidas em diferentes tonéis e madeiras.

Figura 2 - Gráfico biplot PC1 x PC2 dos *loadings* e *scores* dos *blends* em estudo, quanto aos seus marcadores de envelhecimento (compostos fenólicos).

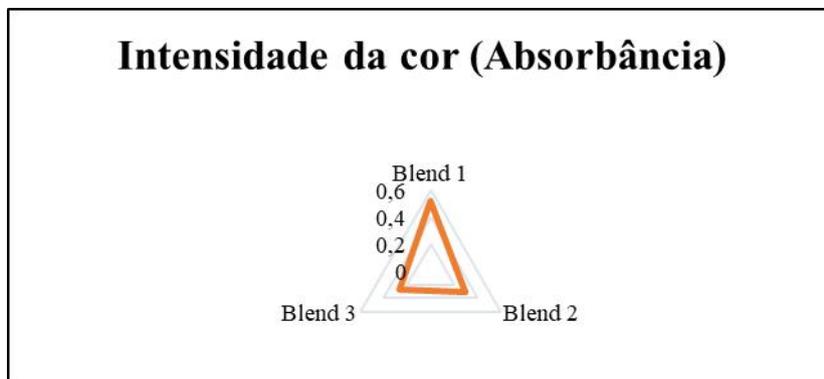


Fonte: Autores (2024).

Pela ACP, foi possível descrever 98,2 % dos dados, com a primeira e a segunda componente principal, sendo 86,2 % da variância total descrita pela primeira componente principal. Na análise aplicada, pode-se constatar que o composto cumarina diferenciou o *blend* nº 3, devido à presença de bebida envelhecida em amburana e o composto siringaldeído evidenciou fortemente o *blend* nº 1 com bebidas envelhecidas em diferentes carvalhos, americano e francês. Os *blends* teve como propósito e/ou função obter produtos com misturas satisfatórias de marcadores específicos de cada madeira utilizado, gerando assim um produto novo e singular quanto a sua composição fenólica. Os demais compostos em estudo apresentaram uma certa similaridade quanto ao tipo de madeira utilizado para envelhecimento.

Para efeito de comparação visual das transformações químicas e físicas dos *blends*, pode-se observar a diferença na intensidade de cor dos mesmos (Figura 3). Pela figura, ficou evidente que as madeiras, tempo de armazenamento e proporções distintas na confecção dos *blends* influenciaram coloração das bebidas.

Figura 3 - Comparação da intensidade de cor dos *blends* produzidos com cachaças envelhecidas em diferentes tonéis.



Fonte: Autores (2024).

Os principais responsáveis compostos responsáveis pelo progressivo escurecimento ou intensificação da cor amarelo-alaranjada em bebidas sob maturação em madeiras são os taninos e seus produtos de oxidação (Miranda *et al.*, 2008). A Figura

3 explicita a ação das madeiras na cor da cachaça, notadamente na amostra nº 1, envelhecida em barris de carvalho com tostas forte e média, indicado pela absorbância próxima a 0,6. Nas amostras nº 2 e nº 3 a intensidade da cor foi menos intensa, o que pode ser confirmado pela falta de tosta interna nos barris, tonéis e parol das madeiras brasileiras utilizadas para a maturação dessas cachaças separadamente.

Em estudo de Santiago *et al.* (2017a), baseando nos resultados de extrato seco, compostos fenólicos totais e intensidade de cor, foi aplicado o teste de correlação linear (ρ) para avaliar alguma relação entre eles nas amostras armazenadas em cada tipo de madeira em estudo. Segundo Callegari-Jacques (2003), o coeficiente de correlação pode ser avaliado qualitativamente da seguinte forma: se $0 < \rho < 0,3$ (há fraca correlação); se $0,3 < \rho < 0,6$ (há moderada correlação); se $0,6 < \rho < 0,9$ (há forte correlação) e se $0,90 < \rho < 1,0$ (há correlação muito forte). Pelo teste, foi possível constatar uma correlação linear positiva muito forte entre os parâmetros compostos fenólicos totais, extrato seco e a intensidade da cor nas amostras envelhecidas em todos os tonéis em estudo, onde os coeficientes variaram de 0,997 a 1,000 em amburana; 0,947 a 1,000 em bálsamo; 0,929 a 1,000 em carvalho; 0,983 a 1,000 em jatobá e 0,936 a 1,000 em peroba. Verificou, pelos dados obtidos, que as variações ocorridas no aumento de um dos parâmetros acarretam um aumento em outro, ao longo do envelhecimento da bebida.

Uma cachaça envelhecida em barris de primeiro uso de carvalho, atinge qualidade química e sensorial quatro vezes mais rápido que em barris reutilizados, além disso, barris com tostas mais fortes também agilizam a interação com a bebida. Sendo assim, o tempo ideal depende do objetivo final do produtor no que diz respeito à carga de aroma, sabor e coloração que a bebida carrega, o que corrobora a informação técnica fornecida pelo produtor do *blend* nº 01 de que a bebida foi elaborada a partir de cachaças envelhecidas e barris de primeiro uso de carvalho francês com tosta forte e barris de segundo uso de carvalho americano com tosta média, justificando assim a maior intensidade de cor da amostra em relação às demais.

Bortoletto (2016) observou que a intensidade da cor das amostras sofre variação ao longo do tempo de armazenamento, tipo de madeira utilizado e diferentes tratamentos térmicos. Cores mais intensas foram observadas nas amostras provenientes do envelhecimento com madeira de carvalho francês e queima forte. As aguardentes envelhecidas em toneis de carvalho americano e francês com queima média não apresentaram diferença significativa quanto à coloração ao final de 24 meses.

4. Conclusão

Diante dos resultados obtidos com as análises físico-químicas e cromatográficas, pode-se concluir que apenas a amostra nº 03 atende completamente aos Padrões de Identidade e Qualidade da cachaça estabelecidos na Portaria 539, de 26 de dezembro de 2022 do Ministério da Agricultura e Pecuária – MAPA.

Quanto aos marcadores de envelhecimento, foi possível verificar a predominância da presença do siringaldeído no *blend* nº 1, bebida de cachaças envelhecidas em barris de carvalho francês e americano. Os marcadores de envelhecimento destacado no *blend* é confirmado devido a maior parcela do mesmo ser produzido por cachaças envelhecidas em barris de carvalho americano e francês, composto majoritário desse tipo de madeira e que confere à bebida notas sensoriais típicas de baunilha, tabaco e frutas secas, como amêndoas. Sabe-se não ser possível determinar com precisão o tempo de maturação da cachaça tendo como referência somente os marcadores de envelhecimento, sua análise serviu como indicativo de autenticidade do envelhecimento, posto que alguns desses compostos fenólicos não são encontrados em cachaças que não foram submetidas ao processo de envelhecimento.

Os *blends* apresentaram valores de seus parâmetros físico-químicos e cromatográficos satisfatórios, portanto, vários estudos ainda são necessários para demonstrar a importância e relevância nas confecções de *blends* por produtores e *Master*

Blenders.

Agradecimentos

Este trabalho foi apoiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG, Projetos CAG/APQ 02390/2018 e PPE 00035/2023), pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq - Projeto CNPQ 311183/2022-0) e pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) Código de Financiamento 001.

Referências

- Andrade, A. R. (2022). *Perfil sensorial e qualidade química de vinho tinto da variedade Merlot maturado em barris de diferentes madeiras* (Dissertação de mestrado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.
- Anjos, J. P., Cardoso, M. G., Saczk, A. A., Zacaroni, L. M. & Santiago, W. D. (2011). Identificação do carbamato de etila durante o armazenamento da cachaça em tonel de carvalho (*Quercus* sp.) e recipiente de vidro. *Química Nova*, 34(5), 874-878.
- Aquino, F. W. B., Nascimento, R. F., Rodrigues, S. & Casemiro, A. R. (2006). Determinação de marcadores de envelhecimento em cachaças. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 26(1), 145-149.
- Barbosa, R. B., Alvarenga, G. F., Ferreira, V. R. F., Santiago, W. D., Nelson, D. L. & Cardoso, M. G. (2023). Cachaça sold in polyethylene terephthalate packaging: Determination of the physical-chemical profile, polycyclic aromatic hydrocarbons and ethyl carbamate. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 47.
- Barbosa, R. B., Santiago, W. D., Alvarenga, G. F., Oliveira, R. E. S., Ferreira, V. R. F., Nelson, D. L. & Cardoso, M. G. (2022). Physical-Chemical Profile and Quantification of Phenolic Compounds and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Cachaça Samples Aged in Oak (*Quercus* sp.) Barrels with Different Heat Treatments. *Food and Bioprocess Technology*, 15, 1977-1987.
- Bauer, R., Cowan, D. A. & Crouch, A. (2010). Acrolein in wine: Importance of 3-hydroxypropionaldehyde and derivatives in production and detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(6), 3243-3250.
- Bortoletto, A. M. (2016). *I Workshop de Fundamentos e Composição de Blends*. ESALQ.
- Bortoletto, A. M. (2024). *Riscos e prevenção dos contaminantes em cachaça*. <https://www.inovbev.com/riscos-e-prevencao-dos-contaminantes-em-cachaça>.
- Brasil. Ministério da Agricultura e Pecuária. (2005). *Instrução Normativa nº 24, de 08 de setembro de 2005. Aprova o Manual Operacional de Bebidas e Vinagres*.
- Brasil. Ministério da Agricultura e Pecuária. (2022). *Portaria MAPA nº 539, de 26 de dezembro de 2022. Estabelece os Padrões de Identidade e Qualidade da aguardente de cana e cachaça*. Diário Oficial da União, 27 de dezembro de 2022, Seção 1, p. 13.
- Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. (2019). *A cachaça no Brasil: Dados de registro de cachaças e aguardentes*. Secretaria de Defesa Agropecuária. Brasília: MAPA/AECE. <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/arquivos/apresentacao-anuario-da-cachaca-2019.pdf/view> (Acesso em: 28 de maio de 2024).
- Caetano, D., Lima, C. M. G., Sanson, A. L., Silva, D. F., Hassemer, G. S., Verruck, S., Gregório, S. R., Silva, G. A., Afonso, R. J. C. F., Coutrim, M. X., Batiha, G. E. & Simal-Gandara, J. (2002). Chemical fingerprint of non-aged artisanal sugarcane spirits using Kohonen artificial neural network. *Food Analytical Methods*, 25(4), 890-907.
- Callegari-Jacques, S. M. (2003). *Bioestatística: Princípios e Aplicações*. Artmed.
- Cardoso, M. G. (2020). *Produção de aguardente de cana* (4a ed.). Editora UFLA.
- Castro, M. C. (2020). *Caracterização química e sensorial do grau de maturação de cachaça envelhecida em tonéis novos de carvalho: avaliação dos compostos fenólicos marcadores de envelhecimento*. (Dissertação de mestrado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.
- Dias, S. M. B. C., Maia, A. B. R. A., & Nelson, D. L. (1998). Efeito de diferentes madeiras sobre a composição da aguardente de cana envelhecida. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 18(3), 331-334.
- Ferreira, D. F. (2011). SISVAR: A computer statistical analysis system. *Ciência e Agrotecnologia*, 35(6), 1039-1042.
- Franco, D. W. (2006). *Aspectos físico-químicos da cachaça: Formação de flocos, carbamato de etila, envelhecimento e potencial antioxidante*. Instituto de Química de São Carlos. São Carlos: USP.
- Gonçalves, C. M., Rosa, C. A., & Uetanabaro, A. P. T. (2009). *Manual de boas práticas de fabricação de cachaça de alambique*. Editus.
- Lago, L. O., & Welke, J. E. (2019). Carbonyl compounds in wine: Factors related to presence and toxic effects. *Ciência Rural*, 49(8).

- Las Hieras, E., Zuriarrain-Oco, A., Zuriarrain, J., Bordagaray, A., Dueñas, M. T. & Berregi, I. (2020). Quantitative determination of acrolein in cider by ^1H NMR spectrometry. *Foods*, 9(12).
- Machado, A. M. R., Cardoso, M. G., Saczk, A. A., Anjos, J. P., Zacaroni, L. M., Dórea, H. S. & Nelson, D. L. (2013). Determination of ethyl carbamate in cachaça produced from copper stills by HPLC. *Food Chemistry*, 138, 1233-1238.
- Maia, A. B., Carneiro, F. M. B., Tonidandel, L. O., Conceição, E. C., Machado, B. D. & Marinho, L. S. (2023). Ocorrência e significado da cumarina na cachaça armazenada em amburana. *Research, Society and Development*, 12(1).
- Miranda, M. B., Horii, J., & Alcarde, A. R. (2006). Estudo do efeito da irradiação gama (^{60}Co) na qualidade da cachaça e no tonel de envelhecimento. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 26(4), 772-778.
- Mognon, C., Azevedo, M. S., Agnol, C. D. & Friedrich, M. T. (2009). Avaliação do teor de metanol em cachaças comercializadas em Marau. In Anais do VI Simpósio de Alimentos para a Região Sul (pp. 139-144).
- Nascimento, R. F., Marques, J. C., Lima Neto, B. S., Keukeleire, D. D. & Franco, D. W. (1997). 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.
- Novo, M. A. L. (2020). *A arte do blend na cachaça*. São Paulo: Edição do autor.
- Parazzi, C., Arthur, C. M., Lopes, J. J. C. & Borges, M. T. M. R. (2008). Avaliação e caracterização dos principais compostos químicos da aguardente de cana de açúcar envelhecida em tonéis de carvalho (*Quercus* sp.). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 28(1), 193-199.
- Pereira, N. E., Cardoso, M. G., Azevedo, S. M., Morais, A. R., Fernandes, W. & Aguiar, P. M. (2003). Compostos secundários em cachaças produzidas no Estado de Minas Gerais. *Ciência e Agrotecnologia*, 27(5), 1068-1075.
- Santiago, W. D., Cardoso, M. G., Santiago, J. A., Gomes, M. S., Rodrigues, L. M. A., Brandão, R. M., Cardoso, R. R., D'ávila, G. B., Silva, B. L. & Caetano, A. R. S. (2014a). 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*, 5(21), 3140-3150.
- Santiago, W. D., Cardoso, M. G., Lunguinho, A. S., Barbosa, R. B., Cravo, F. D., Gonçalves, G. S. & Nelson, D. L. (2017b). Determination of ethyl carbamate in cachaça stored in newly made oak, amburana, jatobá, balsa, and peroba vats and in glass containers. *Journal of the Institute of Brewing*, 123(4), 572-578.
- Santiago, W. D., Cardoso, M. G., Zacaroni, L. M., Anjos, J. P., Machado, A. M. R. & Mendonça, J. G. P. (2012). Perfil físico-químico e quantificação de compostos fenólicos e acroleína em aguardente de cana-de-açúcar armazenadas em tonéis de diferentes madeiras. *Revista Científica*, 40(2), 189-197.
- Santiago, W. D., Cardoso, M. G., Santiago, J. A., Teixeira, M. L., Barbosa, R. B., Zacaroni, L. M., Sales, P. F. & Nelson, D. L. (2016). Physicochemical profile and determination of volatile compounds in cachaça stored in new oak (*Quercus* sp.), amburana (*Amburana cearensis*), jatobá (*Hymenaea courbaril*), balsam (*Myroxylon peruiferum*), and peroba (*Paratecoma peroba*) casks by SPME-GC-MS. *Journal of the Institute of Brewing*, 122(4), 624-634.
- Santiago, W. D., Cardoso, M. G., & Nelson, D. L. (2017a). Cachaça stored in casks newly constructed of oak (*Quercus* sp.), amburana (*Amburana cearensis*), jatobá (*Hymenaea courbaril*), balsam (*Myroxylon peruiferum*), and peroba (*Paratecoma peroba*): Alcohol content, phenol composition, colour intensity and dry extract. *Journal of the Institute of Brewing*, 123(2), 232-241.
- Santos, J. T. (2017). *Carbamato de etila em bebidas alcoólicas destiladas*. UNESP.
- Soares, S. E. (2002). Ácidos fenólicos como antioxidantes. *Revista de Nutrição*, 15(1), 71-81.
- Souza, C. (2021). *Cachaça: Substâncias contaminantes controladas pela legislação*. (Monografia de graduação, Universidade Federal de Lavras). Lavras, MG.
- Stephenson, T. (2017). *The Curious Bartender's Rum Revolution*. Ryland Peters & Small.
- Vichi, S., Santini, C., Natali, N., Riponi, C., López-Tamames, E. & Buxaderas, S. (2007). Volatile and semi-volatile components of oak wood chips analysed by accelerated solvent extraction coupled to gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS). *Food Chemistry*, 102(4), 1260-1269.
- Zacaroni, L. M. (2009). *Compostos fenólicos e cumarinas: Certificado de um método analítico para caracterização e quantificação em aguardentes de cana envelhecida em barris de diferentes espécies de madeira* (Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Lavras). Lavras, MG.
- Zacaroni, L. M., Cardoso, m. g., Saczk, A. A., Santiago, W. D. & Anjos, J. P. (2011). Caracterização e quantificação de contaminantes em aguardentes de cana. *Química Nova*, 34(2), 320-324.
- Zacaroni, L. M., Cardoso, M. G., Santiago, W. D., Gomes, M. S., Duarte, F. C. & Nelson, D. L. (2015). Effect of light on the concentration of ethyl carbamate in cachaça stored in glass bottles. *Journal of the Institute of Brewing*, 121(2), 238-243.
- Zacaroni, L. M., Sales, P. F., Cardoso, M. G., Santiago, W. D. & Nelson, D. L. (2017). Response surface optimization of SPME extraction conditions for the analysis of volatile compounds in Brazilian sugar cane spirits by HS-SPME-GC-MS. *Journal of the Institute of Brewing*, 123, 226-231.