



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de São José do Rio Preto

Oneide Chire Quispe

**AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA TEMPORAL DA QUALIDADE DA
CACHAÇA BRASILEIRA**

São José do Rio Preto
2024

Oneide Chire Quispe

**AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA TEMPORAL DA QUALIDADE DA
CACHAÇA BRASILEIRA**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Alimentos, Nutrição e Engenharia de Alimentos (Área de concentração: Alimentos e Nutrição), junto ao Programa de Pós-Graduação em Alimentos, Nutrição e Engenharia de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES – Proc. 88887.710985/2022-00

Orientador: Prof. Dr. Maurício Boscolo

São José do Rio Preto
2024

Q8a	Quispe, Oneide Chire Avaliação estatística temporal da qualidade da cachaça brasileira / Oneide Chire Quispe. -- , 2024 113 p. : il., tabs. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Araraquara, Orientador: Mauricio Boscolo 1. Cachaça. 2. Bebidas Legislação. 3. Estatística. I. Título.
-----	---

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).

Oneide Chire Quispe

AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA TEMPORAL DA QUALIDADE DA CACHAÇA BRASILEIRA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Alimentos, Nutrição e Engenharia de Alimentos, junto ao Programa de Pós-graduação em Alimentos, Nutrição e Engenharia de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES-Proc. 88887.710985/2022-00

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Maurício Boscolo
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – São José do Rio Preto/SP
Orientador

Profa. Dra. Maria Aparecida Mauro
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – São José do Rio Preto/SP

Prof. Dr. Antônio Augusto Pereira de Souza
Universidade Estadual da Paraíba

São José do Rio Preto
21 de novembro de 2024

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela força, saúde e tranquilidade durante toda a trajetória do mestrado.

À minha família, especialmente aos meus pais, Felipe e Nelly, meus exemplos de determinação, por terem sido meu suporte durante toda a jornada; e à minha irmã, Verônica, por todo o apoio, conselhos e incentivo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Maurício Boscolo, por seus ensinamentos, conselhos, compreensão e pela confiança no meu trabalho.

Aos professores do programa, por todo o ensino nas disciplinas e pelos conselhos valiosos durante a longa jornada da pós-graduação.

À banca examinadora, Profa. Cida e Prof. Antônio, pela contribuição e sugestões para este trabalho.

À empresa Biomade e a todos os colaboradores pela contribuição ao disponibilizarem o material necessário para o desenvolvimento desta pesquisa, especialmente ao Thiago, Janaína, Yara, Ana, Sílvia, Rafael e Cristian, por todo o apoio prestado.

Aos meus colegas de laboratório, Livia, Cibele, Adônis, Felipe, pela companhia, apoio e momentos de descontração desde os primeiros dias desta trajetória.

Aos meus amigos e colegas do Departamento de Engenharia de Alimentos, Micael, Mari, Márcio, Marcello, Carol, Victória, Fran, Renata e Leda, por todo o incentivo e momentos de leveza ao longo desta jornada. Especialmente à Maria Fernanda, pela sua companhia desde a graduação em São Carlos (UFSCar) até à trajetória do mestrado; sua amizade e seu apoio foram essenciais. À Roberta, pelo auxílio nos meus estudos.

Ao Programa de Pós-graduação em Alimentos, Nutrição e Engenharia de Alimentos da UNESP – IBILCE, à secretaria da pós e a todos os colaboradores que, de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 88887.710985/2022-00, à qual agradeço,

RESUMO

A cachaça, obtida a partir da fermentação e destilação do caldo de cana-de-açúcar, deve apresentar teor alcoólico entre 38% e 48% v/v a 20°C. Sua composição química confere uma rica diversidade de aromas e sabores, apreciada pelos consumidores. O objetivo deste estudo foi avaliar a conformidade de 750 amostras de cachaça com os padrões de qualidade estabelecidos pela legislação brasileira, por meio de análise estatística descritiva. Além disso, buscou-se identificar diferenças na composição química entre cachaças brancas e envelhecidas, utilizando o teste não paramétrico de Mann-Whitney. As amostras, coletadas ao longo de cinco anos, foram provenientes de diferentes estados brasileiros (SP, MG, RS, PB, PR, AL, PE, ES, RJ, GO, PA, MA, MS e CE). Foi investigado possíveis correlações entre os parâmetros químicos formados no processo de produção da cachaça, com base no teste não paramétrico de Spearman. Todas as amostras foram analisadas pela empresa Biomade, sediada no Laboratório de Sucroquímica e Química Analítica no campus da UNESP em São José do Rio Preto, SP, por meio de convênio (número 2100.0049, processo 550/2019 IBILCE/SRP). Os parâmetros analisados foram: teor alcoólico, acidez volátil (expressa em ácido acético), ésteres (expressos em acetato de etila), metanol, 1-butanol, sec-butanol (2-butanol), álcoois superiores, aldeídos (expresso em acetaldeído), acroleína, furfural, 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), cobre e carbamato de etila. Das 750 amostras de cachaça, foram identificadas 289 ocorrências de desconformidades em relação aos seguintes parâmetros: teor alcoólico, acidez volátil, aldeídos, furfural + 5-HMF, álcoois superiores, congêneres, 1-butanol, sec-butanol, cobre e carbamato de etila. Apenas os ésteres, metanol e acroleína estiveram dentro dos padrões regulamentados. As amostras de cachaça envelhecida mostraram variações na concentração de teor alcoólico, acidez volátil, ésteres, aldeídos, furfural + 5-HMF, álcoois superiores, coeficiente de congêneres, sec-butanol e cobre. Correlações significativas foram observadas entre etanol e cobre; acidez volátil e furfural + 5-HMF; acidez volátil e cobre; acidez volátil e ésteres. As inconformidades encontradas sugerem que ainda existem desafios na padronização do processo produtivo da cachaça, exigindo maior controle nas etapas de fabricação. O processo de envelhecimento da bebida proporcionou um menor número de amostras fora dos limites da legislação, e a análise de correlação foi útil para identificar possíveis interações entre os compostos. A análise estatística do grande número de amostras permitiu uma visão abrangente das mudanças no perfil químico da cachaça ao longo do período estudado.

Palavras-chave: Cachaça. Composição Química. Legislação MAPA. Análise estatística.

ABSTRACT

Cachaça, produced from the fermentation and distillation of sugarcane juice, must have an alcohol content between 38% and 48% v/v at 20°C. Its chemical composition provides a rich diversity of aromas and flavors, highly appreciated by consumers. The objective of this study was to evaluate the compliance of 750 cachaça samples with the quality standards established by Brazilian legislation through descriptive statistical analysis. Additionally, the study aimed to identify differences in the chemical composition between white and aged cachaças using the non-parametric Mann-Whitney test. The samples, collected over five years, originated from different Brazilian states (SP, MG, RS, PB, PR, AL, PE, ES, RJ, GO, PA, MA, MS, and CE). Possible correlations between chemical parameters formed during the cachaça production process were investigated using the non-parametric Spearman test. All samples were analyzed by the Biomade company, based at the Laboratory of Sugar Chemistry and Analytical Chemistry on the UNESP campus in São José do Rio Preto, SP, under an agreement (number 2100.0049, process 550/2019 IBILCE/SRP). The analyzed parameters included alcohol content, volatile acidity (expressed as acetic acid), esters (expressed as ethyl acetate), methanol, 1-butanol, sec-butanol (2-butanol), higher alcohols, aldehydes (expressed as acetaldehyde), acrolein, furfural, 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), copper, and ethyl carbamate. Out of the 750 cachaça samples, 289 occurrences of non-conformities were identified in relation to the following parameters: alcohol content, volatile acidity, aldehydes, furfural + 5-HMF, higher alcohols, congeners, 1-butanol, sec-butanol, copper, and ethyl carbamate. Only esters, methanol, and acrolein were within the regulated standards. The aged cachaça samples exhibited variations in the concentration of alcohol content, volatile acidity, esters, aldehydes, furfural + 5-HMF, higher alcohols, congener coefficients, sec-butanol, and copper. Significant correlations were observed between ethanol and copper; volatile acidity and furfural + 5-HMF; volatile acidity and copper; as well as volatile acidity and esters. The identified nonconformities suggest that challenges remain in standardizing the cachaça production process, requiring greater control during the manufacturing stages. The aging process of the beverage resulted in a lower number of samples outside the legal limits, and the correlation analysis proved useful in identifying possible interactions among the compounds. Statistical analysis of the large sample set provided a comprehensive view of changes in the chemical profile of cachaça over the studied period.

Keywords: Cachaça. Chemical composition. MAPA legislation. Statistical analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Fluxograma do processo produtivo da cachaça	18
Figura 2	Ciclo da fermentação alcoólica (leveduras de <i>Saccharomyces cerevisiae</i>)	19
Figura 3	Número de amostras de cachaça analisadas por estado	28
Figura 4	Boxplot geral das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022 em relação ao grau alcoólico com indicativos de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.	33
Figura 5	Histograma das amostras de cachaça de acordo com os intervalos de grau alcoólico.	35
Figura 6	Boxplot anual das amostras de cachaça analisadas no período 2018 a 2022, em relação ao grau alcoólico, com indicativos de limite mínimo e máximo estabelecidos pela legislação.	36
Figura 7	Boxplot geral das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação à acidez volátil, com indicativos de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.	38
Figura 8	Histograma das amostras de cachaça de acordo com o teor de acidez volátil.	39
Figura 9	Boxplot anual das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação à acidez volátil, com indicativos de limite mínimo e máximo estabelecidos pela legislação.	40
Figura 10	Boxplot geral das amostras de cachaça analisadas no período 2018 a 2022, em relação aos ésteres, com indicativos de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.	41
Figura 11	Histograma das amostras de cachaça de acordo com o teor de ésteres.	42
Figura 12	Boxplot anual das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação aos ésteres, com indicativos de limite mínimo e máximo estabelecidos pela legislação.	43
Figura 13	Boxplot geral das amostras de cachaça analisadas no período 2018 a 2022, em relação aos aldeídos, com indicativos de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.	45
Figura 14	Histograma das amostras de cachaça de acordo com o teor de aldeídos.	46
Figura 15	Boxplot anual das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação aos aldeídos, com indicativos de limite mínimo e máximo estabelecidos pela legislação.	47

Figura 16	Boxplot anual das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação à soma de furfural + 5-HMF, com indicativos de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.	49
Figura 17	Histograma das amostras de cachaça de acordo com o teor de furfural e 5-HMF.	50
Figura 18	Boxplot das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação à soma de furfural e 5-HMF, com indicativos de limite mínimo e máximo estabelecidos pela legislação.	51
Figura 19	Boxplot geral das amostras de cachaça analisadas no período 2018 a 2022, em relação aos álcoois superiores, com indicativos de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.	53
Figura 20	Histograma das amostras de cachaça de acordo com o teor de álcoois superiores.	54
Figura 21	Boxplot anual das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação aos álcoois superiores, com indicativos de limite mínimo e máximo estabelecidos pela legislação.	55
Figura 22	Boxplot geral das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação ao coeficiente de congêneres, com indicativos de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.	56
Figura 23	Histograma das amostras de cachaça de acordo com o teor de coeficiente de congêneres.	57
Figura 24	Boxplot anual das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação ao coeficiente de congêneres, com indicativos de limite mínimo e máximo estabelecidos pela legislação.	58
Figura 25	Boxplot geral das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação ao ál. metílico, com indicativos de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.	59
Figura 26	Histograma das amostras de cachaça de acordo com o teor de álcool metílico.	60
Figura 27	Boxplot anual das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação ao al. metílico, com indicativos de limite mínimo e máximo estabelecidos pela legislação.	61
Figura 28	Boxplot geral das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação ao n-butílico, com indicativos de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.	63
Figura 29	Histograma das amostras de cachaça de acordo com o teor de álcool n-butílico.	64

Figura 30	Boxplot geral das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação ao n-butílico, com indicativos de limite mínimo e máximo estabelecidos pelo MAPA.	65
Figura 31	Boxplot geral das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação ao sec-butílico, com indicativos de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.	66
Figura 32	Histograma das amostras de cachaça de acordo com o teor do álcool sec-butílico.	67
Figura 33	Boxplot anual das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação ao sec-butílico, com indicativos de limite mínimo e máximo estabelecidos pela legislação.	68
Figura 34	Boxplot geral das amostras de cachaça analisadas no período 2018 a 2022, em relação à acroleína, com indicativos de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.	69
Figura 35	Histograma das amostras de cachaça de acordo com o teor de acroleína.	70
Figura 36	Boxplot anual das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação à acroleína, com indicativos de limite mínimo e máximo estabelecidos pela legislação.	71
Figura 37	Boxplot geral de amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação ao cobre, com indicativos de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.	72
Figura 38	Histograma das amostras de cachaça de acordo com o teor de cobre.	74
Figura 39	Boxplot anual das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação ao cobre, com indicativos de limite mínimo e máximo estabelecidos pela legislação	75
Figura 40	Boxplot geral das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação ao carbamato de etila, com indicativos de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.	76
Figura 41	Histograma das amostras de cachaça de acordo com o teor de carbamato de etila.	78
Figura 42	Boxplot anual das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação ao carbamato de etila, com indicativos de limite mínimo e máximo estabelecidos pela legislação.	79
Figura 43	Boxplot das amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com o grau alcoólico.	82
Figura 44	Boxplot das amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com a concentração de acidez volátil	84

Figura 45	Boxplot das amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com a concentração de ésteres	85
Figura 46	Boxplot de amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com a concentração de aldeídos	86
Figura 47	Boxplot das amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com a concentração de fufural e 5-HMF.	88
Figura 48	Boxplot das amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com a concentração de álcoois superiores.	89
Figura 49	Boxplot das amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com o coeficiente de congêneres	91
Figura 50	Boxplot das amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com a concentração de álcool metílico.	92
Figura 51	Boxplot das amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com a concentração de 1-butanol.	93
Figura 52	Boxplot das amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com a concentração de sec-butanol.	95
Figura 53	Boxplot das amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com a concentração de acroleína.	96
Figura 54	Boxplot das amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com a concentração de cobre	97
Figura 55	Boxplot de amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com a concentração de carbamato de etila.	98
Figura 56	Correlação entre grau alcoólico x cobre.	100
Figura 57	Correlação entre acidez volátil x cobre.	101
Figura 58	Correlação entre ésteres x acidez volátil.	103
Figura 59	Correlação entre furfural e 5-HMF x acidez volátil.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Limites mínimo e máximo dos parâmetros físico-químicos para a cachaça, de acordo com a Instrução Normativa nº13 – MAPA (29/06/2005)	26
Tabela 2	Limites máximos de contaminantes orgânicos e inorgânicos para a cachaça e aguardente de cana, de acordo com a Instrução Normativa Nº13 - MAPA (29/06/2005)	26
Tabela 3	Análise descritiva do parâmetro de grau alcoólico no período de 2018 a 2022	34
Tabela 4	Análise descritiva do parâmetro de acidez volátil no período de 2018 a 2022.	38
Tabela 5	Análise descritiva do parâmetro de ésteres no período de 2018 a 2022.	42
Tabela 6	Análise descritiva do parâmetro de aldeídos no período de 2018 a 2022	45
Tabela 7	Análise descritiva do parâmetro de furfural e 5-HMF no período de 2018 a 2022.	49
Tabela 8	Análise descritiva do parâmetro de álcoois superiores no período de 2018 a 2022	53
Tabela 9	Análise descritiva do parâmetro de coeficiente de congêneres no período de 2018 a 2022.	57
Tabela 10	Análise descritiva do parâmetro de álcool metílico no período de 2018 a 2022.	61
Tabela 11	Análise descritiva do parâmetro de n- butanol no período de 2018 a 2022.	63
Tabela 12	Análise descritiva do parâmetro de sec-butílico no período de 2018 a 2022	66
Tabela 13	Análise descritiva do parâmetro de acroleína no período de 2018 a 2022	70
Tabela 14	Análise descritiva do parâmetro de cobre no período de 2018 a 2022	73
Tabela 15	Análise descritiva do parâmetro de carbamato de etila no período de 2018 a 2022	77
Tabela 16	Teste de Mann-Whitney – Análise da cachaça branca e envelhecida	81

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Objetivo geral	16
1.2	Objetivos específicos	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Cachaça: definição e seu processo de produção	17
2.2	Processo de envelhecimento e tipos de cachaça	23
2.3	Regiões de produção da cachaça e mercado consumidor	24
2.4	A cachaça e a legislação brasileira	25
3	MATERIAL E MÉTODOS	28
3.1	Apresentação dos dados da cachaça	28
3.2	Equipamentos utilizados nas análises físico-químicas das cachaças	29
3.2.1	Grau alcoólico	29
3.2.2	Acidez volátil (expressa em ácido acético)	29
3.2.3	Ésteres (expresso em acetato de etila), metanol, 1- butanol, 2- butanol e álcoois superiores	29
3.2.4	Aldeídos (expresso em acetaldeído), acroleína e furfural + 5-HMF	29
3.2.5	Cobre	30
3.2.6	Carbamato de etila	30
3.3	Análises estatísticas	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1	Análise descritiva dos dados da cachaça	33
4.1.1	Grau alcoólico	33
4.1.2	Acidez Volátil	37
4.1.3	Ésteres	41
4.1.4	Aldeídos	44
4.1.5	Furfural e 5- HMF	48
4.1.6	Álcoois superiores	52
4.1.7	Coeficiente de congêneres	56
4.1.8	Metanol	59
4.1.9	Álcoois n- butílico (1-butanol) e sec-butílico (2-butanol)	62
4.1.10	Acroleína	68

4.1.11	Cobre	72
4.1.12	Carbamato de etila	76
4.2	Análise da prática de envelhecimento na composição química da cachaça	80
4.2.1	Análise estatística comparativa dos tipos de cachaça (branca e envelhecida)	80
4.2.2	Grau alcoólico	81
4.2.3	Acidez volátil	83
4.2.4	Ésteres	84
4.2.5	Aldeídos	86
4.2.6	Soma de Furfural + 5-HMF	87
4.2.7	Soma de álcoois superiores	89
4.2.8	Coeficiente de congêneres	90
4.2.9	Metanol	92
4.2.10	Álcoois n-butílico (1- butanol) e sec-butílico (2-butanol)	93
4.2.11	Acroleína	95
4.2.12	Cobre	96
4.2.13	Carbamato de Etila	98
4.3	Análise de correlação	99
4.3.1	Grau alcoólico e cobre	99
4.3.2	Acidez volátil e cobre	101
4.3.3	Acidez volátil e ésteres	102
4.3.4	Acidez volátil e furfural + 5 HMF	104
5	CONCLUSÕES	105
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

INTRODUÇÃO

A cachaça é uma das bebidas destiladas mais consumidas no Brasil e no mundo devido a sua riqueza em sabores e aromas distintos, provenientes de sua composição química, sendo obtida através da destilação do caldo de cana-de-açúcar fermentado (Oliveira *et al.*, 2019; Labanca *et al.*, 2006).

Acredita-se que a cachaça tenha surgido nas primeiras décadas após a colonização dos portugueses, com o plantio da cana-de-açúcar e o surgimento dos primeiros engenhos em território brasileiro (Braga; Kiyotani, 2015; Melo *et al.*, 2021). Não há registros específicos do local onde tenha ocorrido a primeira destilação, mas sabe-se que foi em algum engenho de açúcar localizado no litoral do país, entre 1516 e 1532. Por esse histórico, a cachaça ficou conhecida como o primeiro destilado da América Latina, antes de surgir o Pisco, a Tequila e o Rum (IBRAC, 2024).

Segundo o Instituto Brasileiro da Cachaça (IBRAC) 2024, a produção efetiva anual é de aproximadamente 800 milhões de litros de cachaça, sendo realizada por diversas destilarias espalhadas pelas regiões do país. A produção de cachaça contribui fortemente na economia e no desenvolvimento do país, gerando mais de 600 mil empregos diretos e indiretos (Carvalho *et al.*, 2020; Melo *et al.*, 2021). Esse impacto econômico abrange desde a plantação e colheita da cana-de-açúcar, o preparo do caldo para fermentação e destilação, a padronização do produto, até a comercialização da bebida no mercado. E com a crescente visibilidade na economia interna, a cachaça tem despertado um grande interesse entre os produtores em exportar a bebida, tornando-a conhecida pelos demais países, e obter altos lucros.

Por isso, a exigência por uma cachaça de qualidade e que não cause riscos à saúde do consumidor tornou-se preocupação constante para os pesquisadores (Lima *et al.*, 2022). No entanto, ainda há produtores que trabalham de forma informal, sem registrar seus estabelecimentos junto ao órgão do Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), órgão responsável por proteger a identidade e qualidade da aguardente de cana e da cachaça (BRASIL, 2005).

A composição química da cachaça começa a se formar durante a fermentação do caldo, quando o álcool etílico (etanol) é obtido como produto principal, e junto a ele são formados os chamados produtos secundários em quantidades minoritárias, como os aldeídos, metanol, álcoois superiores, ácidos e ésteres (Dato *et al.*, 2005; Bortoletto; Alcarde, 2015; Pereira *et al.*, 2003). Contudo, se a concentração desses compostos exceder os limites estabelecidos pelo MAPA, pode não só reduzir a qualidade da cachaça, como também comprometer a saúde do

consumidor (Cardoso, 2013). O metanol, por exemplo, é considerado tóxico ao organismo quando ultrapassa o limite permitido, pois pode causar cegueira, entre outros malefícios (Souza *et al.*, 2009; Moreira *et al.*, 2012). Enquanto o etanol, em concentrações mais altas, possui um odor forte e pungente (Serafim; Lanças, 2019).

Antes de ser comercializada, é extremamente importante que a cachaça seja submetida a análises químicas para verificar os níveis de concentração de seus compostos em geral, a fim de garantir que concentrações elevadas não comprometam a saúde do consumidor e que o destilado seja agradável. Muitos estudos realizados até o momento ainda possuem um número muito limitado de amostras e são avaliados em períodos curtos. Isso dificulta uma visão mais abrangente sobre o espectro de qualidade da bebida e limita a identificação das causas do aumento de contaminação na cachaça.

Diante disso, o objetivo deste trabalho foi analisar estatisticamente um grande número de amostras de cachaça e verificar quantas delas estão fora das conformidades estabelecidas pela legislação. As amostras de cachaças envelhecidas e brancas também foram comparadas com a finalidade de identificar diferenças de concentração entre ambos os tipos. Na sequência, foi realizado um teste de correlação entre os principais compostos da cachaça para verificar possíveis relações entre os compostos durante sua formação.

1.1 Objetivo geral

Realizar um estudo estatístico com dados laboratoriais de amostras de cachaças de diferentes regiões do Brasil ao longo de 5 anos, a fim de avaliar o enquadramento dos produtos aos padrões de qualidade estabelecidos pela legislação brasileira.

1.2 Objetivos específicos

- Tratar estatisticamente dados analíticos de 750 amostras de cachaças de diferentes regiões produzidas entre 2018 e 2022, utilizando testes paramétricos e não paramétricos;
- Avaliar o enquadramento da composição química das amostras de cachaças;
- Avaliar as diferenças nas concentrações químicas das cachaças envelhecidas e não envelhecidas;
- Investigar a correlação estatística entre os principais compostos presentes nas amostras de cachaças;

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.3 Cachaça: definição e seu processo de produção

A cana-de-açúcar em sua composição, contém fibra e caldo com açúcares dissolvidos. A fibra corresponde a aproximadamente 8 a 14% da cana, sendo composta principalmente de celulose, hemicelulose e lignina. Já o caldo representa uma porção mais substancial, entre 86% e 92% da cana, e é composto majoritariamente por água (cerca de 75% a 82%) e sólidos solúveis, que incluem os açúcares. Os açúcares representam de 15% a 24% do caldo e são divididos em sacarose (14% a 24%), glicose (0,2% a 1,0%) e frutose (0,2% a 1,0%). Os compostos orgânicos correspondem a 0,8% a 1,5% do caldo, incluindo aminoácidos, ácido nítrico, gorduras, ceras e substâncias nitrogenadas (Venturini-Filho, 2010 *apud* Ratkovich *et al.*, 2023).

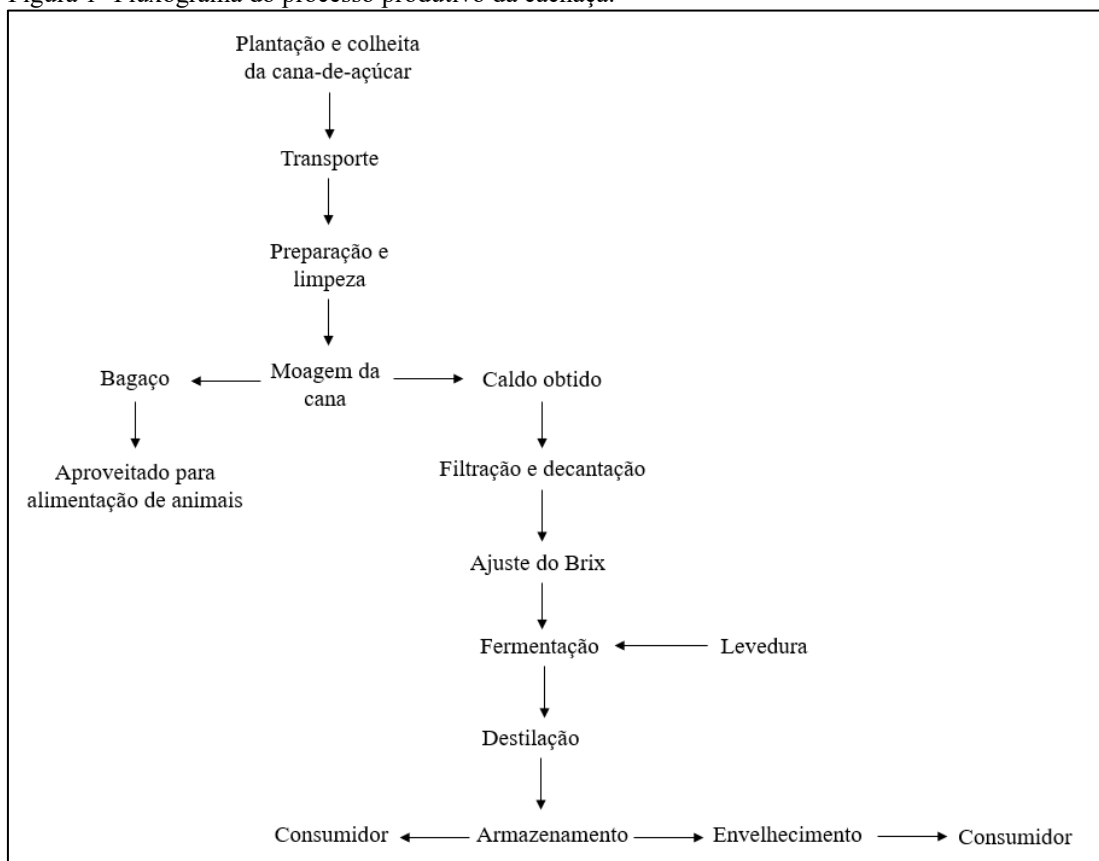
A cachaça pode ter surgido a partir da borra separada do processo de concentração da garapa (denominada *cachaza*), quando se buscava obter um açúcar cristalizado para produzir pães de açúcar. A garapa era deixada em um recipiente de um dia para o outro e fermentava espontaneamente, gerando um líquido com cheiro e sabor distintos. Quando submetido à destilação em pequenos alambiques de barro, gerava um líquido transparente e brilhante, e ao ser ingerido apresentava um sabor de aspecto ardente. De início, por ser parecido com água, foi chamada de aguardente, depois outro nome lhe foi atribuído, o de cachaça, por ter sido originada da borra. Com o passar dos anos, passou a ser chamada por diversos apelidos, tais como pinga (durante a destilação o líquido sempre pingava), caninha, branquinha, biritá, suor de alambique, esquentão-peito, suor de alambique, entre outros nomes (Venturini-Filho, 2013).

Em 2001, desenvolvido pelo extinto Programa Brasileiro de Desenvolvimento da Aguardente de Cana, Caninha ou Cachaça (PBDAC), com a publicação do decreto 4.062/2001, as expressões “cachaça” e “cachaça do Brasil” foram reconhecidas como Indicação Geográfica (IG) (IBRAC, 2024; Ratkovich *et al.*, 2023), isto é, tais expressões passaram a ser protegidas e usadas exclusivamente por produtores estabelecidos no país (Gerk *et al.*, 2022). Dessa forma, a cachaça passou a ser reconhecida como a bebida alcoólica típica e exclusiva do Brasil. Denominada como uma forma específica da aguardente de cana, com graduação alcoólica variando entre 38% e 48% (v/v), à temperatura de 20°C, obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, apresentando características sensoriais únicas, e que pode conter até 6 g/L de açúcares adicionados (BRASIL, 2005).

O processo de produção da cachaça se inicia com o plantio da cana-de-açúcar, seguido pela colheita e preparo da matéria-prima (Figura 1), que inclui a retirada das folhas e a escolha

do local adequado de armazenamento. Em seguida, realiza-se a extração do caldo por meio do processo de moagem, seguido da remoção das impurezas presentes no líquido obtido (como bagacilhos, areia e terra) por filtração e decantação. A etapa de filtração deve assegurar que o caldo chegue às dornas de fermentação o mais livre possível de resíduos. Caso contrário, esses detritos, ao secarem nas bordas das dornas, podem causar contaminação bacteriana, resultando em fermentações indesejadas, como as acéticas, láctica, butírica, dextransa e levânica, o que compromete a qualidade do destilado. Além disso, se esses resíduos, especialmente os bagacilhos de cana, forem transferidos para a etapa de destilação em alambiques de cobre, podem induzir a formação indesejada de compostos como furfural e metanol na bebida (Souza *et al.*, 2013; Venturini-Filho, 2013).

Figura 1- Fluxograma do processo produtivo da cachaça.



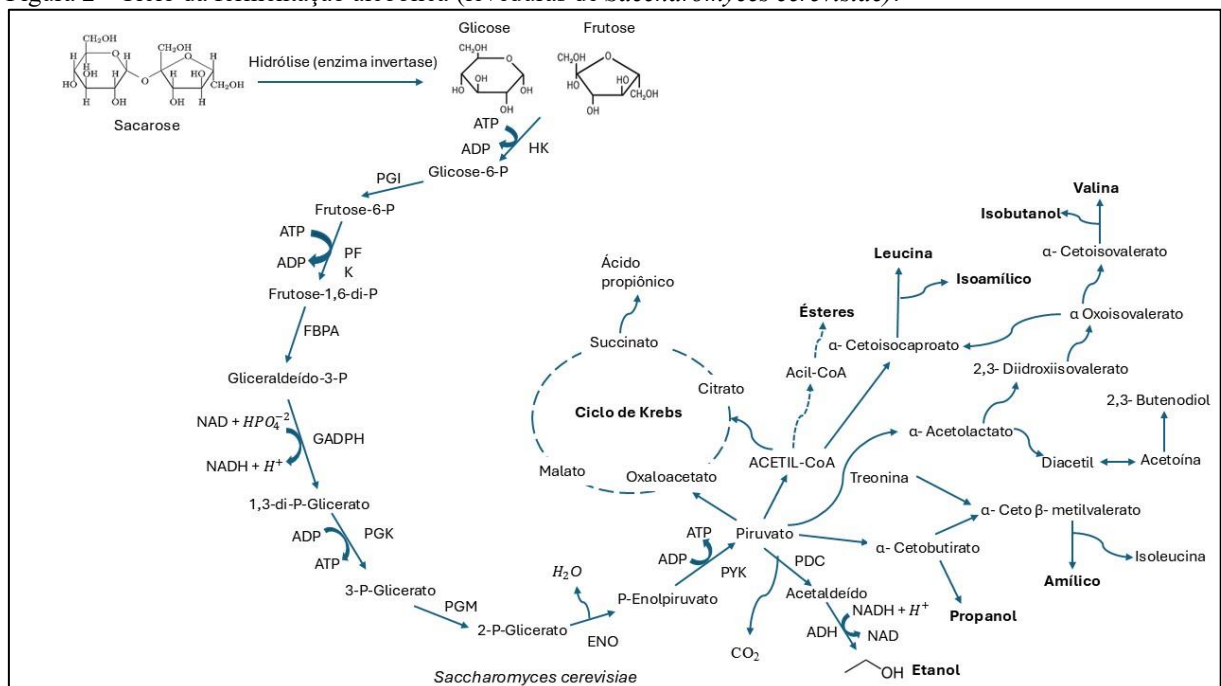
Fonte: Adaptado (Alcarde, 2017).

Na sequência, ajusta-se a concentração de açúcares do caldo (expressa em termos de graus Brix), já que, inicialmente, ela varia entre 20 e 22 °Brix. No entanto, para que o caldo seja encaminhado à fermentação, é ideal que a concentração esteja entre 16 e 18 °Brix. Por isso, é necessário diluí-lo para que se mantenha dentro da faixa adequada (Alcarde, 2017). Após o ajuste de açúcares, o caldo passa a ser chamado de mosto (Cardoso, 2013). Que segue

posteriormente para os processos de fermentação, destilação, armazenamento e envelhecimento, sendo este último opcional (Cardoso, 2013; Venturini-Filho, 2013).

A espécie de levedura selecionada para a produção da cachaça é a *Saccharomyces cerevisiae*. As leveduras dessa espécie são mais resistentes e se desenvolvem bem em ambientes com temperaturas entre 20 e 30°C, e em condições ácidas com pH variando de 4,5 a 6,5 (Walker; Stewart, 2016). Além disso, são tolerantes a ambientes com elevados teores de álcool (Faria, 2014). A Figura 2 ilustra as principais etapas que ocorrem durante a fermentação alcoólica da cachaça. Um processo anaeróbico no qual as células das leveduras consomem açúcares simples (glicose e frutose), que são degradados por uma série de reações sucessivas. Tais reações ocorrem pela ação de enzimas oxidantes e redutoras no interior da célula (Lee, 1983). A conversão da glicose em ácido pirúvico é conhecida como glicólise (Walker; Stewart, 2016).

Figura 2 - Ciclo da fermentação alcoólica (leveduras de *Saccharomyces cerevisiae*).



(HK) Hexoquinase. (PGI) Fosfoglicoisomerase. (PFK) Fosfofrutoquinase. (FBPA) Frutose bifosfato aldolase. (GAPDH) Gliceraldeído-3-fosfato desidrogenase. (PGK) Fosfoglicerato quinase. (PGM) Fosfogliceromutase. (ENO) Enolase. (PYK) Piruvato quinase. (PDC) Piruvato descarboxilase. (ADH) Álcool desidrogenase.

Fonte: Adaptado (Bai *et al.*, 2008; Cardoso, 2013)

O caldo pós fermentado apresenta uma série de compostos secundários em sua fração volátil, como ácidos orgânicos, aldeídos, ésteres, metanol e álcoois superiores, entre outros. Mas também retém uma fração não volátil, que inclui extratos do mosto, substâncias sólidas em suspensão geradas pela decomposição de leveduras e bactérias, açúcares residuais e fragmentos de bagaço resultantes da moagem (Rodrigues *et al.*, 2019; Souza *et al.*, 2013).

Sendo recomendável realizar a filtração e a decantação do caldo para a retirada de resíduos sólidos antes de seguir para a etapa da destilação (Venturini-Filho, 2013).

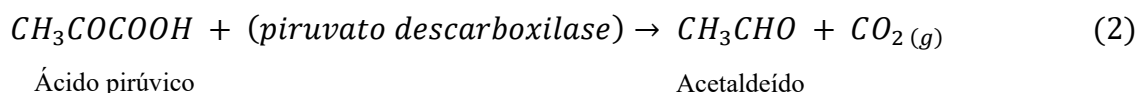
A sacarose inicialmente disponível é imediatamente hidrolisada à frutose e glicose pela ação da enzima invertase presente no meio fermentativo (Cardoso, 2013), e a glicose, através da membrana plasmática, entra na célula da levedura e passa por várias reações até se transformar em moléculas de piruvato (Bai *et al.*, 2008). Obtendo-se a glicose e a frutose, ocorre a fosforilação da glicose em glicose-6-fosfato, pela ação da hexoquinase (HK), que logo em seguida é convertida em frutose-6-fosfato, por isomeria. Este açúcar por sua vez se converte em frutose 1,6-bifosfato, com consumo de energia na forma de ATP (adenosina trifosfato). Durante o processo, ocorre tanto o consumo de energia quanto a liberação de energia, como pode ser observado na síntese das duas moléculas de piruvato, quando o fosfoenolpiruvato é fosforilado pela piruvato quinase (PYK), liberando uma quantidade de ATP (Faria-Oliveira *et al.*, 2013).

Nas etapas finais, as moléculas de piruvato são descarboxiladas pela ação da enzima piruvato descarboxilase, dando origem a duas moléculas de acetaldeído e duas moléculas de CO_{2(g)}. As moléculas de acetaldeído são reduzidas a duas moléculas de etanol por meio da enzima álcool desidrogenase (Cardoso, 2013). Ao final desse processo, obtém-se moléculas de etanol e gás carbônico como produtos, conforme observado na equação geral da fermentação alcoólica representado pela Equação 1 (Lee, 1983).



O etanol não é o único produto obtido, paralelamente a ele são produzidas pequenas quantidades de ácidos carboxílicos, ésteres, aldeídos, metanol e os álcoois superiores, os chamados produtos secundários (Dato *et al.*, 2005; França *et al.*, 2011). Mesmo produzidos em quantidades minoritárias, esses compostos são considerados essenciais na formação da composição química da cachaça (Bortoletto; Alcarde, 2015).

Os aldeídos são formados pela descarboxilação de oxoácidos (Berry; Slaughter, 2003), com o acetaldeído chegando a representar até 90% dos aldeídos totais na cachaça (Nascimento *et al.*, 1997; Cardoso, 2013). Sua principal via metabólica ocorre quando o ácido pirúvico é descarboxilado pela enzima piruvato descarboxilase, como apresentado na Equação 2.



Os aldeídos em geral, apresentam odor penetrante, que influenciam o aroma das bebidas alcoólicas (Cardoso, 2013). O acetaldeído, assim como formaldeído, acroleína, benzaldeído são considerados tóxicos ao organismo, inclusive classificados como compostos cancerígenos (Nascimento *et al.*, 1997).

O ácido acético é o principal composto responsável pela acidez volátil da cachaça, seguido pelo ácido láctico. Também podem ser encontrados outros ácidos carboxílicos na bebida, como ácido fórmico, propiônico, butirico, succínico e ácidos graxos de cadeia longa (Serafim; Lanças, 2019). Porém, o ácido acético é o ácido que em geral representa mais de 90% da concentração total de ácidos presentes (Nascimento *et al.*, 1998), sendo formado principalmente pela oxidação do acetaldeído, mesmo quando a fermentação é totalmente controlada (Cardoso, 2013). Sua formação também está associada à contaminação por micro-organismos. Durante o envelhecimento da cachaça, a formação do ácido acético é atribuída à oxidação de etanol via acetaldeído (Wang *et al.*, 2023). De forma geral, os ácidos orgânicos têm um impacto significativo na qualidade e nas características sensoriais das bebidas (Serafim *et al.*, 2011).

A produção dos ésteres está associada ao metabolismo lipídico da levedura (alcoólise dos compostos Acil-CoA) ou em menor grau, pela reação de esterificação entre ácidos graxos e álcoois (Serafim; Lanças, 2019). O acetato de etila é considerado um dos principais ésteres presentes em bebidas alcoólicas (Boscolo *et al.*, 2000), representando em média 71,8% do teor total de ésteres, seguido pelo lactato de etila que representa 26,8% em média (Nascimento *et al.*, 2009). Na etapa de envelhecimento, a formação de ésteres se intensifica, especialmente o acetato de etila, isso se deve pelo etanol ser mais abundante que outros álcoois, promovendo a formação de éster etílico (Wang *et al.*, 2023).

Os álcoois superiores pertencem à classe dos álcoois orgânicos que possuem um grupo funcional hidroxila e mais de dois carbonos em sua estrutura molecular. Entre os principais estão o álcool isoamílico, o n-propanol, o isobutanol e o amílico, que juntos desempenham um papel importante nas características sensoriais das bebidas alcoólicas (Araujo *et al.*, 2000). Durante as reações da fermentação, o álcool amílico é formado a partir da isoleucina, o isoamílico a partir da leucina e isobutanol a partir da valina (Yokoya, 1995 *apud* Lima *et al.*, 2022). O álcool isoamílico é um dos principais álcoois desse grupo, sendo o mais abundante, representando entre 40% e 70% da fração total (Cardoso, 2013).

Após a etapa de fermentação, o vinho (caldo pós-fermentado) deve ser destilado para evitar o desenvolvimento de bactérias e leveduras contaminantes (Alcarde, 2017). Existe uma

variedade desses micro-organismos que acompanham a matéria-prima desde sua colheita no campo e permanecem em todas as etapas de produção da cachaça. Entre as leveduras contaminantes, destacam-se as leveduras não-*Saccharomyces*, que pertencem a outros gêneros, e as cepas selvagens de *Saccharomyces*, que não foram desenvolvidas especificamente para processos de fermentação industrial (Oliveira *et al.*, 2023).

A proliferação de bactérias no meio nutritivo do caldo de cana, decorrente de contaminações provenientes do campo ou do processo de extração, compromete a fermentação alcoólica. A falta de assepsia nos recipientes e equipamentos intensifica esse problema (Góes-Favoni *et al.*, 2018) prejudicando o rendimento alcoólico e levando à formação e ao aumento de compostos indesejáveis na cachaça (ácidos orgânicos, aldeídos, álcoois superiores e gomas). Entre as principais bactérias encontradas no processo fermentativo estão as bactérias ácido-láticas, que, por terem maior tolerância ao pH ácido e a altas concentrações de etanol, produzem ácido láctico no meio (Basso *et al.*, 2014; Oliveira *et al.*, 2023).

Os processos de destilação mais utilizados para a produção da cachaça são a destilação em alambique de cobre (pequena escala) e a destilação em coluna de aço inoxidável (larga escala) (Reche; Franco, 2009). Em alambique de cobre, o destilado é separado em três diferentes frações. São elas “cabeça”, “coração” e “cauda”, separadas mediante o mecanismo denominado “processo de corte” que é realizado de acordo com a graduação alcoólica adequada para a cachaça (38 a 48% v/v) (Serafim; Lanças, 2019). A fração “cabeça” possui um teor alcoólico entre 55 e 56% em volume a 20°C, correspondendo a 10% do volume total destilado. Nessa fração se remove o excesso de compostos mais voláteis e/ou mais solúveis em etanol do que em água. A fração “coração”, considerada a parte nobre do destilado e destinada ao consumo, apresenta um teor alcoólico entre 43 e 45% em volume a 20°C, correspondente a 80% do volume destilado. Nessa fração, são retidos os compostos voláteis em uma concentração mais equilibrada. Já a última fração, a “cauda”, começa a ser recolhida quando o grau alcoólico do destilado atinge cerca de 38% em volume, até que corresponda a aproximadamente 10% do volume total destilado. Essa fração concentra o excesso de substâncias menos voláteis que o etanol e mais solúveis em água do que em etanol (Serafim *et al.*, 2011; Serafim *et al.*, 2012).

Nas colunas de aço inox, o destilado não é separado em frações. A destilação é realizada de forma contínua, em que a entrada do mosto fermentado (vinho) na coluna e as respectivas saídas do destilado acontecem de forma simultânea. Neste caso, o processo de destilação ocorre através dos pratos teóricos, cujo número pode variar de 15 a 20 pratos, dependendo se a coluna é de baixo ou alto grau (Reche; Franco, 2009).

Várias reações ocorrem durante o processo de destilação, como hidrólise, esterificação, acetilação induzidas pelo calor e reações com o cobre, produção de furfural (reação de Maillard) entre outras (Cardoso, 2013). Estas transformações são consideradas de grande importância na formação da cachaça, pois conferem a ela uma complexidade em aromas e sabores, aumentando inclusive sua qualidade sensorial (Alcarde, 2017; Bortoletto *et al.*, 2014).

Após a destilação, a cachaça é armazenada, padronizada e rotulada para a comercialização, podendo também passar pelo processo de envelhecimento. Tanto a cachaça produzida em coluna quanto a obtida em alambique de cobre podem passar por esta última etapa.

1.4 Processo de envelhecimento e tipos de cachaça

A cachaça classificada como branca é geralmente armazenada em recipientes de aço inox, mas também pode ser reservada em madeira, desde que sua cor não seja alterada. Seu potencial é elevado quando passa pela maturação em madeira (Bortoletto *et al.*, 2014).

Já a cachaça classificada como envelhecida, segundo a legislação brasileira, é aquela que possui pelo menos 50% de seu volume armazenado em tonéis de madeira com capacidade máxima de 700 litros, por no mínimo um ano. Além disso, pode receber diferentes classificações de acordo com o volume e o tempo de armazenamento na madeira. Para ser classificada como Cachaça Premium, é necessário que 100% do volume seja envelhecido por um período mínimo de um ano, enquanto para ser classificada como Cachaça Extra Premium, o tempo de armazenamento deve ser de no mínimo três anos (BRASIL, 2005).

A cachaça recém-destilada geralmente apresenta características sensoriais muito agressivas e um sabor alcoólico intenso (Bortoletto *et al.*, 2016). E o processo de envelhecimento pode suavizar esses aspectos diminuindo significativamente o sabor alcoólico e sua agressividade, com um simultâneo aumento da doçura e do sabor de madeira, melhorando as características sensoriais da bebida (Odello *et al.*, 2009). Fatores como o tipo de madeira escolhido, o tempo de envelhecimento e a qualidade inicial do destilado também influenciam no valor final do produto (Parazzi *et al.*, 2008). O Brasil possui uma flora rica em espécies de madeira, que podem substituir o uso do carvalho (americano e europeu) na fabricação de barris (Silva *et al.*, 2009). Entre as espécies utilizadas estão jequitibá, amendoim, bálsamo, ipê, jatobá, castanheira, entre outras (IBRAC, 2023). Essas madeiras são viáveis devido à sua fácil disponibilidade, e os compostos específicos de cada tipo de madeira podem ser transferidos para o destilado, contribuindo para sua caracterização única (Bortoletto; Alcarde, 2013).

Durante o período de envelhecimento da cachaça ocorrem diversas transformações químicas, incluindo a extração direta de componentes da madeira, a decomposição de macromoléculas como lignina, celulose e hemicelulose, que são incorporadas à bebida, as reações dos compostos originais do destilado, evaporação de compostos voláteis através da estrutura porosa da madeira, entre outras (Nishimura; Matsuyama, 1989 *apud* Parazzi *et al.*, 2008).

Os principais compostos extraídos da madeira que modificam o sabor, aroma e cor da bebida são os óleos voláteis, compostos fenólicos, açúcares, glicerol, ácidos orgânicos não voláteis e substâncias responsáveis pela coloração (Nishimura; Matsuyama, 1989, *apud* Cardello; Faria, 2000). Entre esses compostos, os fenóis extraídos da lignina da madeira, como ácido vanílico, ácido sirínico, siringaldeído, coniferaldeído e sinapaldeído atuam como marcadores do processo de envelhecimento (Lima *et al.*, 2022).

Com o avanço do envelhecimento, normalmente ocorre uma diminuição do pH do meio, e as concentrações de alguns compostos secundários tendem a se modificar. Por exemplo, as concentrações de cobre, etanol e metanol geralmente diminuem, enquanto a acidez, os ésteres, aldeídos, furfural, álcoois superiores e o coeficiente de congêneres tendem a aumentar (Alcarde *et al.*, 2010). Segundo Boscolo (1996), ao avaliar as características químicas da cachaça envelhecida em 9 tipos diferentes de madeira, constatou variações significativas nos teores de acetaldeído, ácido acético e acetato de etila.

1.5 Regiões de produção da cachaça e mercado consumidor

Com o passar dos anos a cachaça tornou -se a bebida destilada mais apreciada e consumida no país, ficando na quarta posição entre as mais produzidas no mundo, superada apenas pela Baijiu, Vodka e Soju (Alcarde, 2017). Sua produção anual, segundo o IBRAC (2024), é de aproximadamente 800 milhões de litros por ano, mesmo tendo uma capacidade instalada de produção anual em torno de 1,2 bilhão de litros em território nacional. Produzida em quase todos os estados brasileiros, os que mais contribuem fortemente na produção da cachaça, são: São Paulo (45%), Pernambuco (12%), Ceará (11%), Rio de Janeiro (8%), Minas Gerais (8%), Goiás (8%), Paraná (2%), Paraíba (2%) e Bahia (2%) (Melo *et al.*, 2021). Os estados de SP e MG se destacam como os principais produtores de cachaça, sendo São Paulo reconhecido pelo volume produzido e Minas Gerais pelo uso de alambiques de cobre na produção de cachaça artesanal (Barbosa *et al.*, 2022).

A cachaça também tem conquistado espaço no mercado externo, sendo exportada gradativamente em grandes volumes. Em 2016, ela foi enviada em grandes quantidades para

cerca de 54 países, gerando uma receita superior de US\$ 13,8 milhões. Já em 2018, a cachaça foi exportada em um volume aproximado de 8,06 milhões de litros, gerando uma receita de US\$ 14,99 milhões (Serafim; Lanças, 2019; Melo *et al.*, 2021). Recentemente, em 2022, foram enviados cerca de 9,31 milhões de litros para 76 países, resultando em uma receita alta de US\$ 20,80 milhões. Entre os principais países importadores da cachaça estão Alemanha, Paraguai, Estados Unidos, França e Portugal, e entre os estados brasileiros que mais exportaram grandes volumes nesse ano, foram: SP, PE, PR, RJ e MG (IBRAC, 2024).

1.6 A cachaça e a legislação brasileira

Com a expansão do mercado consumidor, a crescente demanda por bebidas que aliem qualidade e segurança tem impulsionado a busca por melhorias na produção de cachaça (Ratkovich *et al.*, 2023). Seu processo produtivo vem sendo cada vez mais monitorado e regulamentado.

As análises físico-químicas se tornaram ferramentas fundamentais para assegurar as propriedades organolépticas desejadas e a conformidade com os padrões de qualidade estabelecidos pela Instrução Normativa n. 13, de 29 de junho de 2005, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) (Lima *et al.*, 2022). Essa norma desempenha um papel essencial ao definir as concentrações toleráveis, garantindo que possam ser ingeridos sem representar riscos à saúde dos consumidores estabelecendo os parâmetros que devem ser avaliados, incluindo seus valores mínimos e máximos (BRASIL, 2005), conforme descritos nas Tabelas 1 e 2.

O controle dos compostos, tanto dos congêneres quanto dos contaminantes, é essencial para garantir um perfil sensorial equilibrado, já que níveis elevados podem comprometer a qualidade da bebida, tornando-a desagradável ao paladar (Zacaroni *et al.*, 2011).

Segundo a legislação, as bebidas alcoólicas são caracterizadas por seu teor alcoólico superior a meio Grau Lussac de álcool etílico (0,5% v/v) e destinam-se ao consumo humano, como produtos refrescantes e estimulantes (Cardoso, 2013). A cachaça se enquadra nessa categoria, com uma faixa de graduação alcoólica específica, entre 38% e 48% v/v a 20°C, essa graduação é fundamental para classificar a bebida corretamente e garantir sua qualidade (BRASIL, 2005).

Tabela 1: Limites mínimo e máximo dos parâmetros físico-químicos para a cachaça, de acordo com a Instrução Normativa nº13 – MAPA (29/06/2005).

Parâmetro	Limite	
	Mín.	Máx.
Grau alcoólico, expresso em %, e em V/V (T de 20°C)	38	48
Acidez volátil, expressa em ácido acético, em mg 100 mL ⁻¹ de A.A.	-	150
Ésteres totais, expresso em acetato de etila, em mg 100 mL ⁻¹ de A.A.	-	200
Aldeídos totais, em acetaldeído, em mg 100 mL ⁻¹ de A.A.	-	30
Soma de Furfural e Hidroximetilfurfural, em mg 100 mL ⁻¹ de A.A.	-	5
Álcoois superiores * em mg 100 mL ⁻¹ de A.A.	-	360
Coefficiente de Congêneres **, em mg 100 mL ⁻¹ de A.A.	200	650

*Álcoois superiores = soma dos álcoois isobutílico (2 -metil- propanol), isoamílicos (2- metil-1- butanol e 3- metil-1- butanol), **Coeficiente de congêneres = soma de acidez volátil, ésteres, aldeídos, furfural + 5-HMF e álcoois superiores. Álcool anidro (A.A.).

Fonte: MAPA (2005).

Tabela 2: Limites máximos de contaminantes orgânicos e inorgânicos para a cachaça e aguardente de cana, de acordo com a Instrução Normativa Nº13 - MAPA (29/06/2005).

Parâmetro – contaminantes orgânicos e inorgânicos	Máximo
Metanol, em mg 100 mL ⁻¹ de A.A.	20
Carbamato de etila, em µg L ⁻¹	210
Acroleína (2-propenal) em mg 100 mL ⁻¹ de A.A.	5
2- butanol, em mg 100 mL ⁻¹ de A.A.	10
1- butanol, em mg 100 mL ⁻¹ de A.A.	3
Cobre em mg L ⁻¹	5

Fonte: MAPA (2005).

O furfural e o 5-HMF estão entre os aldeídos indesejáveis na cachaça, com formação associada à degradação térmica dos açúcares durante o aquecimento na destilação. Os bagacilhos presentes no caldo e não retidos pela filtração seguem para as dornas de fermentação e, posteriormente, para o alambique (Cardoso, 2013), onde ocorre a decomposição térmica da matéria orgânica depositada no fundo do recipiente. Nesse processo, as pentoses dão origem ao furfural e as hexoses ao 5-HMF (Zacaroni *et al.*, 2011; Bortoletto; Alcarde, 2015), sendo formados preferencialmente em temperaturas elevadas (Nascimento *et al.*, 1997). O coeficiente de congêneres reúne os principais compostos voláteis presentes na cachaça, como a acidez volátil, ésteres, aldeídos, furfural + 5-HMF e álcoois superiores. A soma desses compostos deve obedecer aos limites mínimos e máximos estabelecidos pelas normas de qualidade, assegurando que todos os compostos sejam enquadrados dentro das conformidades (Alcarde, 2017).

O metanol é classificado como um álcool contaminante pela legislação. Formado a partir da degradação da pectina, um polissacarídeo presente nas fibras da cana-de-açúcar, sob

condições ácidas da fermentação (Moreira *et al.*, 2012). Os álcoois 1-butanol e 2-butanol, assim como o metanol, são considerados contaminantes na cachaça (Mendes Filho *et al.*, 2016). Ambos provêm da contaminação bacteriana durante o processo de produção da bebida, sendo que a formação de 1-butanol, por exemplo, decorre da proliferação das bactérias acetobutílicas no meio fermentativo (Souza *et al.*, 2009; Bortoletto; Alcarde, 2015).

A acroleína (2-propenal) é considerada um aldeído carcinogênico, formado pela desidratação do glicerol durante a destilação ou por contaminação bacteriana, como a espécie *Lactobacillus colinoides*, que pode crescer no mosto e converter o glicerol em β -hidroxipropionaldeído. Este, por sua vez, é convertido em acroleína devido às altas temperaturas do processo de destilação (Nykänen; Nykänen, 1991).

O carbamato de etila forma-se naturalmente em alimentos e bebidas fermentados, como pão, queijo e bebidas alcoólicas, em níveis de micrograma por litro (μ /L). Em bebidas fermento-destilladas, como uísque, conhaque e cachaça, o teor de carbamato atinge níveis mais altos, chegando a conter centenas de microgramas por litro, em alguns casos (Aresta *et al.*, 2001). Ele é um composto potencialmente carcinogênico, representando um sério problema para a saúde pública. Sua toxicidade foi comprovada através de estudos com mamíferos, que desenvolveram tumores benignos e malignos quando expostos ao composto. O que levou o carbamato a ser classificado como possível carcinógeno humano pela Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC), pertencendo ao grupo 2B. Posteriormente foi remanejado para o grupo 2A, após descobrirem que o carbamato poderia causar câncer de fígado em humanos (Zhao *et al.*, 2013).

A formação do carbamato em bebidas destiladas pode ocorrer por meio de possíveis vias, que envolvem a reação entre o etanol e precursores nitrogenados, como ureia, fosfato de carbamila e cianeto (Andrade-Sobrinho *et al.*, 2002). O íon cianeto é reconhecido como o principal precursor do carbamato de etila durante o processo de destilação da cachaça, sendo formado pela ação enzimática e clivagem térmica de glicosídeos cianogênicos presentes na cana-de-açúcar. Na presença de Cu (II), o cianeto é oxidado a cianato, formando um complexo que facilita a reação com etanol, o qual se converte posteriormente em carbamato de etila. Essa via é considerada a mais significativa entre as já investigadas (Aresta *et al.*, 2001).

A contaminação por cobre está associada ao processo de destilação da bebida em alambiques de cobre. Durante esse processo, forma-se o “azinhavre”, $[CuCO_3Cu(OH)_2]$, nas paredes internas do alambique, que é dissolvido pelos vapores alcoólicos ácidos, contaminando o destilado (Lima Neto *et al.*, 1994). Uma alternativa para contornar esse problema foi a

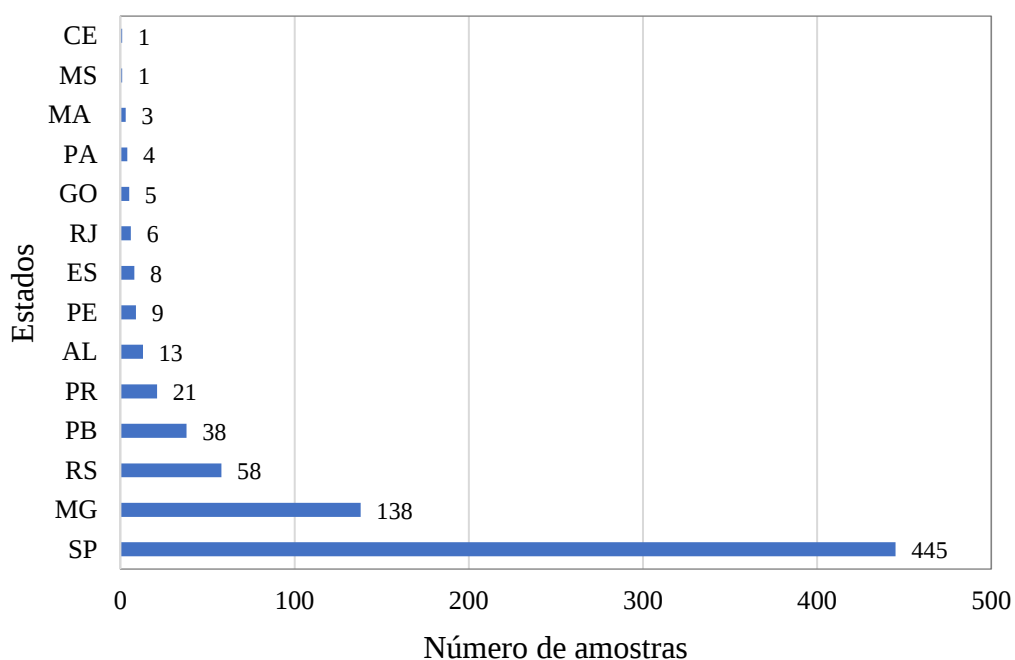
construção de alambiques em aço inox; porém, percebeu-se que os destilados provenientes desse modelo apresentaram o característico odor de sulfetos. Essa substituição do cobre destacou a importância desse metal na qualidade sensorial dos destilados (Nascimento *et al.*, 1998).

MATERIAL E MÉTODOS

1.7 Apresentação dos dados analíticos da cachaça

Os dados analíticos das 750 amostras de cachaças provenientes dos principais estados produtores e distribuidores do país, no período de 2018 a 2022 foram fornecidos pela empresa Biomade – Soluções Biotecnológicas, localizada no campus do Ibilce/Unesp, em São José do Rio Preto -SP, conforme mostra a Figura 3.

Figura 3- Número de amostras de cachaça analisadas por estado



Fonte: Elaborado pela autora.

Entre os estados incluídos estão SP, MG, RS, PB, PR, AL, PE, ES, RJ, GO, PA, MA, MS e CE. Destacam-se SP e MG, que apresentaram o maior número de amostras analisadas, com 445 e 138 amostras, respectivamente. As cachaças foram analisadas conforme as normas laboratoriais estabelecidas pelo Decreto Federal nº 6.871, de 4 de junho de 2009, que regulamenta a Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, sobre os parâmetros físico-químicos definidos para a cachaça, de acordo com o Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária (MAARA) e Ministério da Saúde (MS).

1.8 Equipamentos utilizados nas análises físico-químicas das cachaças

1.8.1 Grau alcoólico

Para medir o grau alcoólico (etanol) foi utilizado um densímetro digital (Anton Paar/DMA- 4500); reagente padrão: etanol 40 % (m/m) grau HPLC a T=20 °C, volume de 3 mL (seringa Braun); volume de amostras injetadas: 3 mL, com leitura em triplicata. Faixa de medição: densidade de 0-3g/cm³; temperatura de 0-90 °C; pressão de 0-10 bar; nível de detecção 0,5 a 100 °GL.

1.8.2 Acidez volátil (expressa em ácido acético)

A concentração de acidez volátil, expresso em ácido acético, foi medida pelo método de titulação ácido-base (NaOH 0,01 mol. L⁻¹); com reagente padrão: ácido acético (CH₃COOH); volume de amostra de cachaça = 10 mL, com indicador ácido-base: fenolftaleína. As amostras foram previamente destiladas por um destilador de nitrogênio (MA 036) marca Marconi (T= 80 °C) e na sequência tituladas.

1.8.3 Ésteres (expresso em acetato de etila), metanol, 1- butanol, 2- butanol e álcoois superiores

Para análise de ésteres, as amostras foram submetidas a um Cromatógrafo Gasoso acoplado a um detector de Ionização por Chama (GC-FID), marca PerkinElmer, modelo Clarus 480, separados em uma coluna capilar HP – FFAP (50m x 0,2mm x 0,33mm de espessura de filme). A vazão do gás de arraste na coluna foi de 1,3 mL.min⁻¹ e para os gases de alimentação do detector foram de 30 mL.min⁻¹ de H₂ e de 300 mL.min⁻¹ de ar, respectivamente. A programação de temperatura utilizada foi de 50 °C (2 min) subindo para 190 °C a 10 °C.min⁻¹ (5 min) e na sequência subindo para 230 °C a 5°C.min⁻¹ (30 min).

1.8.4 Aldeídos (expresso em acetaldeído), acroleína e furfural + 5-HMF

Os aldeídos, expresso em acetaldeído, acroleína e furfural + 5-HMF foram analisados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), marca PerkinElmer, modelo Flexar, acoplado a um detector espectrofotométrico UV-Vis tipo fotodiodo (DAD, Flexar uhplc Detector). Coluna PerkinElemer-C18 (25cm x 4,6 mm; 5 µm), vazão de 1 mL.min⁻¹; padrão interno: acetaldeído; volume de amostra: 20 µL; fase móvel: metanol-água (40:60 %) e detecção no UV a 365 nm.

1.8.5 Cobre

A presença do metal de cobre na bebida foi detectada e quantificada por um Espectrofotômetro de Absorção Atômica com chama (ar-acetileno). Marca PerkinElmer, modelo PinAAcle 900T. A amostra foi solubilizada em 2% de ácido nítrico. Todas as análises foram realizadas no IQSC/USP (Central de Análises Químicas Instrumentais – CAQI) em São Carlos-SP.

1.8.6 Carbamato de etila

Por último, o teor de carbamato de etila na cachaça foi analisado em Cromatógrafo Gasoso acoplado a um Espectrômetro de Massas (GC-MS), marca: PerkinElmer, modelo Clarus 680, coluna cromatográfica capilar de fase polar utilizada foi HP-FFAP (50 m x 0,20 mm x 0,33 μ m espessura do filme da fase estacionária). Programação de temperatura para o forno foi de 90 °C (2 min), elevada a 10°C.min⁻¹ até 150 °C (0 min), e por último elevada a 40 °C.min⁻¹ até 230° C (10 min). As temperaturas de injetor e interface do detector foram de 250 e 230 °C, respectivamente. Padrão interno: Carbamato de propila; volume de amostras injetado de 2,0 μ L⁻¹ no modo “*splitless*”. Gás de arraste (He): fluxo de 1,5 mL.min⁻¹.

1.9 Análises estatísticas

Foi realizada uma análise estatística descritiva com o objetivo de organizar, resumir e descrever a tendência do conjunto de dados da cachaça, através das medidas de posição, como a média ($\bar{x}$) e mediana (md), e as medidas de dispersão como desvio-padrão (s), amplitude ($a = x_{(n)} - x_{(1)}$), quartis (q_1, q_2, q_3) e intervalo interquartilico (d_q). Em seguida, foram gerados os gráficos de boxplot (diagrama de caixa) e histograma (gráfico de barras contíguas) para visualizar a distribuição dos dados e a frequência dos valores obtidos para cada intervalo de concentração dos compostos analisados.

O boxplot é uma representação gráfica do chamado esquema dos cinco números, que são: valor mínimo (x_1), primeiro quartil (q_1), mediana (m_d), terceiro quartil (q_3) e o valor máximo (x_n). Esse tipo de gráfico fornece uma ideia geral da posição, dispersão, assimetria, hastes e valores discrepantes (*outliers*). A posição central é representada pela mediana (md), a dispersão é indicada pelo intervalo interquartilico (d_q), a simetria e a forma da distribuição são expressas pelos valores mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), as hastes representadas pelos comprimentos das linhas verticais que saem acima e abaixo da caixa, e os valores discrepantes indicados pelos pontos acima dos limites inferior e superior (LI e LS), esses limites são calculados para identificar a ocorrência de *outliers* na distribuição. O histograma é ilustrado por

retângulos, cujas bases são proporcionais aos intervalos de classe, e a área de cada retângulo é proporcional à frequência correspondente. Quanto maior a quantidade de dados em cada classe, maior será a altura do retângulo (Bussab; Morettin, 2017). Os resultados foram comparados aos valores mínimos e máximos requeridos pelo MAPA. Para a geração dos gráficos, foi utilizado o software OriginLab, versão de 2016 e de 2024.

Na sequência, para analisar se o conjunto de amostras da cachaça seguia uma distribuição normal, foi utilizado o teste de normalidade de Shapiro-Wilk, na seguinte estatística (Equação 3):

$$W = \frac{(\sum_{i=1}^n a_i x_i)^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3)$$

em que x_i é o i -ésimo valor da amostra observada, $\bar{x}$ é a média amostral, n é o número de observações e $a_1, a_2, \dots, a_n$ são denominadas constantes (Ferreira, 2022; Oztuna *et al.*, 2006). A estatística W avalia a proximidade dos dados a uma distribuição normal, em que valores próximos de 1 indicam que a distribuição dos dados está mais perto da normalidade e os valores mais baixos de W indicam desvios da normalidade. O teste de Shapiro-Wilk foi aplicado com um grau de confiança de 95% (ou nível de significância (α) de 5%), sob o teste de hipóteses, em que a hipótese nula (H_0) corresponde à distribuição normal. A decisão da normalidade foi baseada na comparação entre o valor p obtido e o nível de significância (α). No qual, se o valor $p \leq \alpha$, rejeita-se H_0 , e conclui-se que os dados não seguem normalidade. Se valor $p > \alpha$, não se rejeita H_0 e conclui-se que a distribuição é normal (Lopes *et al.*, 2013).

O resultado do teste de Shapiro-Wilk foi determinante na escolha do teste mais adequado a ser utilizado na comparação das amostras dos tipos de branca e envelhecida. Neste caso, foi escolhido o teste não-paramétrico de Mann-Whitney, sendo a versão não-paramétrica ao teste t de amostras independentes de duas populações. O teste de Mann-Whitney se baseia na técnica de amostras de tamanhos diferentes. Primeiro, identifica-se a amostra menor como amostra 1 e a maior, como amostra 2; determinam-se os tamanhos amostrais n_1 e n_2 , e em seguida, os valores das duas amostras são colocados em ordem e juntas, e ao lado de cada valor anota-se o posto correspondente (1,2,3, etc.). Obtém-se R_1 e R_2 , que são a soma dos postos nas amostras 1 e 2, respectivamente. Em seguida, calcula-se a estatística (U) de Mann-Whitney, como apresentado nas equações 4 e 5.

$$U = n_1 \cdot n_2 + \frac{n_1(n_1 + 1)}{2} - R_1 \quad (4)$$

$$U' = n_1 \cdot n_2 + \frac{n_2(n_2 + 1)}{2} - R_2 \quad (5)$$

O menor destes dois valores (U) é denominado de U_{cal} , o qual é comparado ao U_{tab} , em que a hipótese nula (H_0), para a não diferença estatística, é rejeitada se U_{cal} for menor que U_{tab} . Para amostras grandes, o teste U está condicionado ao cálculo de Z (Equação 6), denominado de Z_{cal} .

$$Z = \frac{U - \mu_R}{\sigma_R} \quad (6)$$

onde μ_R é a média e σ_R é a variância. O valor de Z_{cal} é comparado ao Z_{tab} a um nível de significância, de 5%. No resultado do teste, o valor obtido de p é comparado ao nível de significância. Se $p \leq \alpha$, a hipótese nula é rejeitada e conclui-se que existe diferença entre as medianas das amostras; se $p > \alpha$, a hipótese nula não é rejeitada e considera-se que não existe diferença estatística significativa entre as amostras (Callegari-Jacques, 2003).

Para analisar se existe associação entre os compostos químicos formados durante a produção da cachaça, utilizou-se o teste de correlação de Spearman, a versão não-paramétrica do teste de Pearson. O teste de Spearman, baseado em postos, exige que as variáveis sejam medidas em escala ordinal, para permitir que os valores sejam ordenados. Seu coeficiente varia de -1 (correlação perfeita negativa) a +1 (correlação perfeita positiva), assim como o coeficiente r de Pearson. As variáveis x e y são ordenadas separadamente, e cada valor medido corresponde a um posto (1, 2, 3, etc.); a comparação entre os postos de x e y indica o tipo de correlação existente. Desta forma, r se baseia nas diferenças entre os postos de x e y . A equação 7 ilustra o cálculo de r :

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum d_i^2}{n^3 - n} \quad (7)$$

onde i representa o número do par, d^2 significa as diferenças entre os postos elevadas ao quadrado, e n é o número de pares de valores. A hipótese nula do teste estabelece que a correlação de Spearman é zero, indicando não correlação, e o nível de significância geralmente utilizado é de 1% ($\alpha = 0,01$). A força da correlação pode ser definida pela classificação: fraca $|0 - 0,3|$; regular $|0,30 - 0,6|$; forte $|0,6 - 0,9|$ e muito forte $|0,9 - 1,0|$ (Callegari-Jacques, 2003). Além disso, a visualização por gráficos de dispersão pode auxiliar na interpretação de existência ou não de correlação; quando a dispersão dos pontos tende a formar uma reta, há indícios de existência de correlação. Para os testes de Shapiro-Wilk, Mann-Whitney e Spearman, foi utilizado o software SPSS Statistics Versão 2020.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

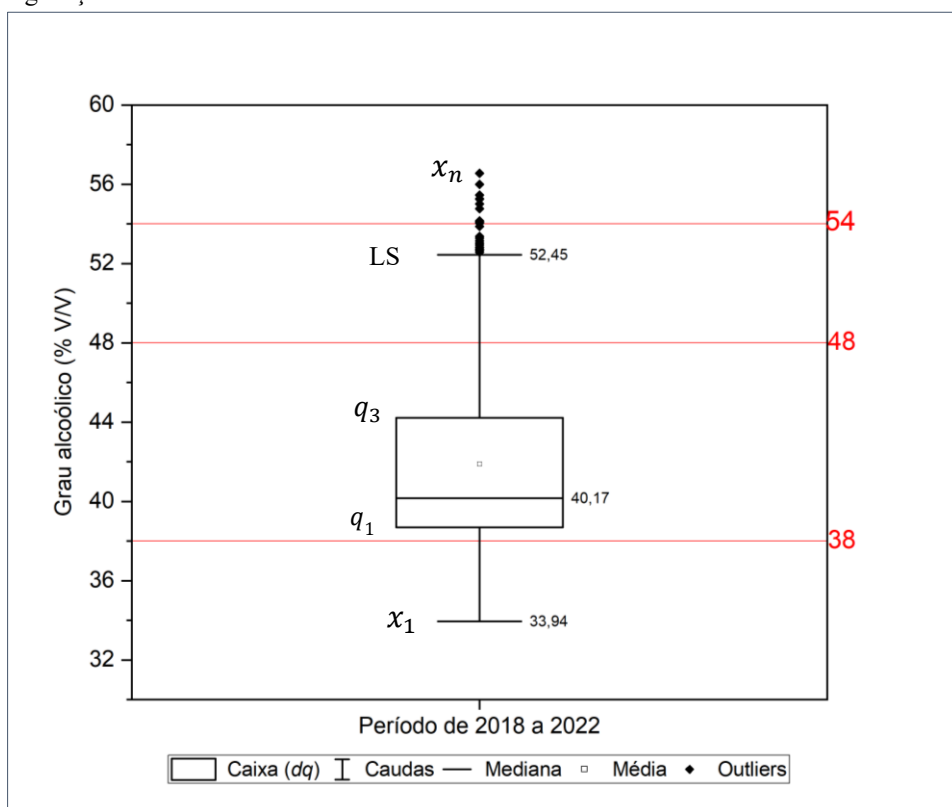
1.10 Análise descritiva dos dados da cachaça

1.10.1 Grau alcoólico

Embora o etanol seja o principal composto orgânico dos destilados, ele tem pouca influência no sabor e aroma dessas bebidas (Silva *et al.*, 2020), mas, quando presente em altas concentrações, apresenta um odor forte e pungente (Serafim; Lanças, 2019).

Em avaliação geral, as amostras de cachaça apresentaram teores de álcool acima do limite máximo estabelecido pela legislação, tanto para a graduação alcoólica de 48% v/v de cachaça quanto para a aguardente de cana, definido em 54% v/v (Figura 4). Assim como, algumas das amostras apresentaram concentrações abaixo do limite mínimo de 38% v/v. Esse comportamento é representado pelas hastes que excederam as linhas horizontais superior e inferior do MAPA.

Figura 4 - Boxplot geral das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022 em relação ao grau alcoólico com indicativos de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.



Fonte: Elaborado pela autora Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites estabelecidos pelo MAPA.

Foi identificado um valor mínimo (x_1) de grau alcoólico de 33,9 mg/100 mL de A.A. e um valor máximo (x_n) de 56,6 mg/100 mL de A.A (Tabela 3). Esses valores indicam uma alta

discrepância em parte das amostras, ressaltando inconsistência em relação às normas de qualidade estabelecidas pelo MAPA.

Tabela 3: Análise descritiva do parâmetro de grau alcoólico no período de 2018 a 2022.

Ano	N	$\bar{x} \pm s$	m_d	q_1	q_3	x_1	x_n	LI	LS
2018	52	$40,8 \pm 3,8$	39,1	38,5	42,7	36,3	52,9	32,2	49,0
2019	101	$40,6 \pm 3,8$	38,7	38,4	40,5	36,1	53,3	35,2	43,6
2020	168	$40,8 \pm 3,7$	39,1	38,6	42,0	33,9	53,0	33,5	47,1
2021	176	$42,1 \pm 4,3$	40,4	38,9	45,2	34,3	55,5	29,5	54,7
2022	253	$43,1 \pm 4,7$	41,3	39,8	46,0	35,0	56,5	30,2	55,3
2018 a 2022	750	$41,8 \pm 4,3$	40,17	38,70	44,21	33,9	56,5	33,94	52,45

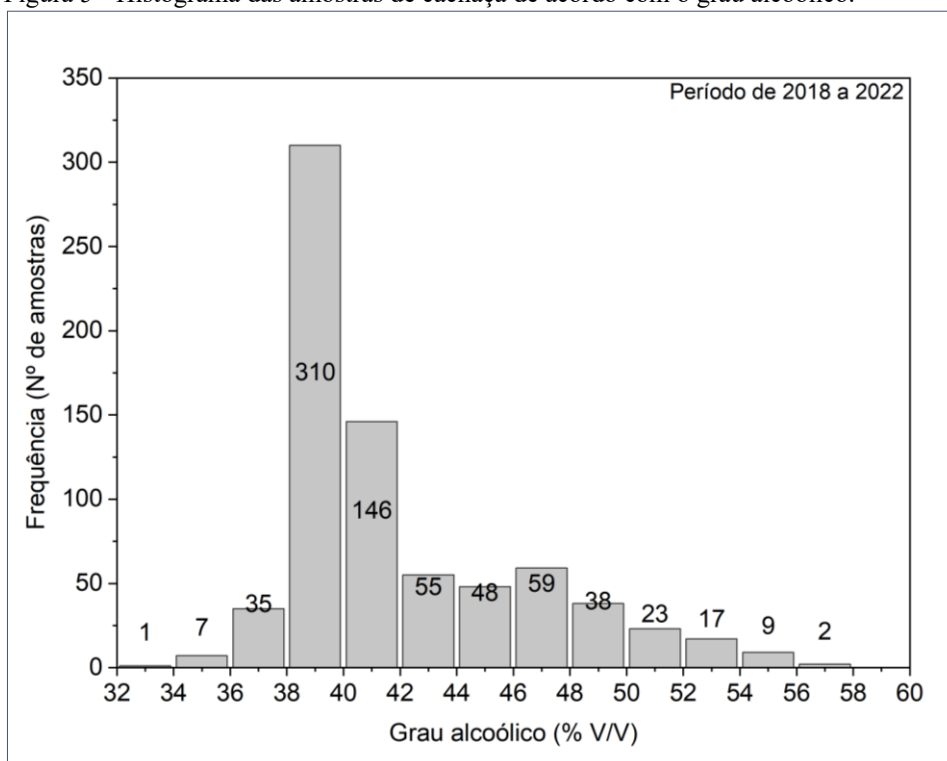
Fonte: Elaborado pela autora. Número de amostras (N) por ano, média ($\bar{x}$), mediana (m_d), primeiro quartil (q_1), terceiro quartil (q_3), ponto mínimo ($x_{(1)}$), ponto máximo ($x_{(n)}$), limite inferior (LI) e superior (LS).

Apesar dessa discrepância, as amostras apresentaram uma tendência central dentro da faixa adequada, tanto para a cachaça (38% a 48% v/v) como para a aguardente de cana (38% a 54% v/v), como indicado pela mediana (m_d) com um valor de 40,17% (v/v). Observa-se também que a posição da mediana está mais próxima do valor mínimo recomendado.

A distribuição dos dados apresenta-se assimétrica, indicando um desvio em relação à distribuição normal. Essa característica é evidenciada pela diferença de posições da média e da mediana, bem como pela desigualdade no tamanho das hastes, no gráfico. A presença de *outliers* acima do limite superior (LS), cujo valor é de 52,45%, calculado pela equação: $LS = q_3 + 1,5(q_3 - q_1)$, também indica assimetria dos dados. O intervalo interquartil (d_q) delimitado pelo primeiro ($q_1 = 38,70$) e terceiro quartil ($q_3 = 44,21$), que representa a dispersão dos dados, indica que as concentrações de álcool se distribuem na faixa de 38,70% e 44,21% (v/v).

No histograma (Figura 5), cada intervalo de classe representa as medidas de grau alcoólico, e a altura de cada retângulo corresponde à frequência ou à quantidade de amostras de cachaça analisadas. Para facilitar a compreensão, a quantidade de amostras foi indicada acima de cada barra. Observa-se uma maior frequência no intervalo permitido de concentração alcoólica, entre 38% e 48% v/v, com 618 amostras. Destaca-se o intervalo de 38% a 40% v/v, que apresenta a maior frequência relativa, proporcional a maior altura do retângulo, correspondendo a 310 amostras.

Figura 5 - Histograma das amostras de cachaça de acordo com o grau alcoólico.



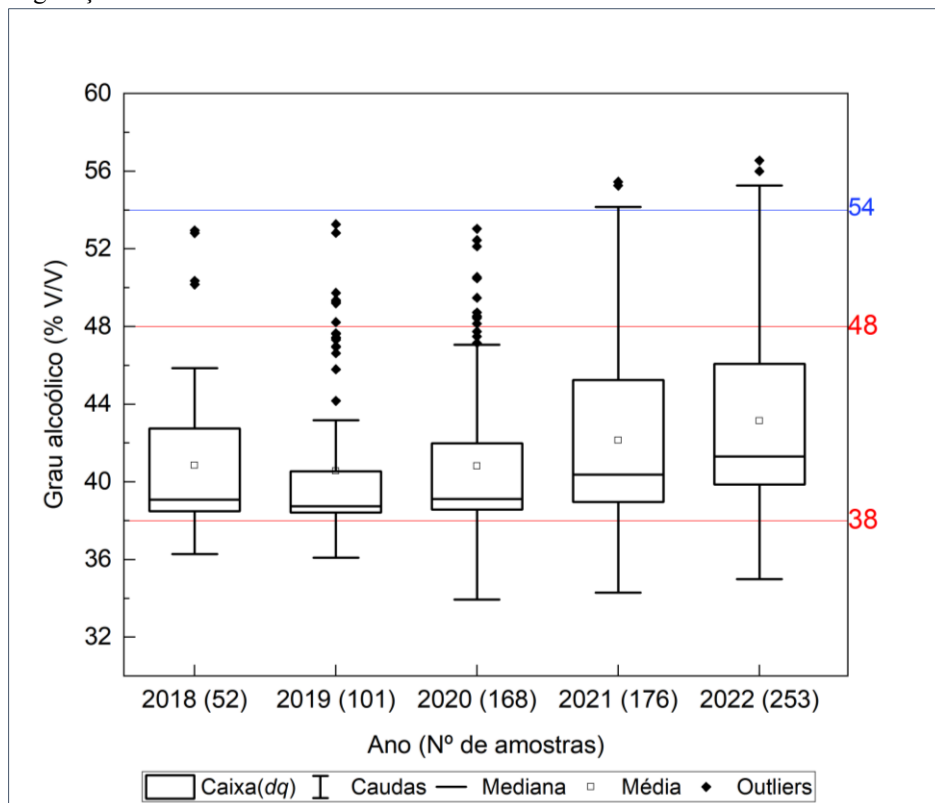
Fonte: Elaborado pela autora.

Foram identificadas concentrações inferiores a 38% (v/v) em 43 amostras, e concentrações superiores a 48% em 89 amostras. A frequência das amostras diminui à medida que o grau alcoólico aumenta, resultando numa distribuição assimétrica à esquerda.

Na avaliação anual das amostras, referente ao período de 2018 a 2022 (Figura 6), observam-se diferentes padrões de distribuição dos dados a cada ano, indicando variações na concentração das amostras ao longo do tempo.

Nos anos de 2018, 2019 e 2020, notaram-se níveis de concentração alcoólica mais baixos e menor dispersão em comparação a 2021 e 2022. Essa característica é observada pelo tamanho mais estreito e pela posição mais baixa das caixas, além das hastes superiores, que indicam uma amplitude reduzida. Entre 2018 e 2020, apenas algumas amostras ultrapassaram o limite máximo de concentração para cachaça, conforme indicado pelos outliers acima da linha do MAPA, enquanto cerca de 25% das amostras (1º quartil) apresentaram níveis abaixo do mínimo permitido.

Figura 6- Boxplot anual das amostras de cachaça analisadas no período 2018 a 2022, em relação ao grau alcoólico, com indicativos de limite mínimo e máximo estabelecidos pela legislação.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites estabelecidos pelo MAPA.

Entre 2019 e 2022, observou-se uma tendência crescente nos níveis de concentração de álcool, indicada pela variação no tamanho das caixas e das hastes superiores, que se aproximam das linhas superiores do MAPA. Em 2021 e 2022, as hastes superiores chegam a ultrapassar as linhas do MAPA, indicando teores alcoólicos acima da concentração máxima tanto para a cachaça como para a aguardente de cana. Os valores calculados para o terceiro quartil nesse período confirmam essa tendência de crescimento, os quais resultaram em: $q_3(2019) = 40,5$; $q_3(2020) = 42,0$; $q_3(2021) = 45,2$ e $q_3(2022) = 46,0\%$ (v/v).

Ao longo do período, pelo menos 50% das amostras se enquadraram nas faixas adequadas de concentração. Isso é representado pelas caixas, que são delimitadas pelo intervalo interquartilico (d_q).

Em estudos realizados por Caruso *et al.* (2008), das 60 amostras de cachaça provenientes dos estados de Minas Gerais, São Paulo, Pernambuco, Ceará e Mato Grosso, 10 amostras (17%) apresentaram teor alcoólico abaixo da concentração mínima permitida. Enquanto no trabalho de Zacaroni *et al.* (2011), das 12 amostras coletadas da região sul de Minas, apenas 3 (25%)

estavam fora dos padrões de qualidade. Já no presente trabalho, das 750 amostras de cachaça analisadas, 132 (17,6 %) superaram a faixa adequada estabelecida pela legislação.

Elevados teores alcoólicos podem ser atribuídos à imprecisão dos equipamentos utilizados na sua determinação, resultando em erros nas medições de graduação alcoólica em temperaturas abaixo ou acima de 20 °C, o que gera medidas fora do teor alcoólico padronizado. Além disso, o corte incorreto da fração recolhida (cabeça e cauda) durante a destilação, também pode levar a um aumento na concentração alcoólica do produto, visto que o processo de cortes é realizado conforme a graduação alcoólica da bebida (Miranda et al, 2007; Zacaroni *et al.*, 2011; Serafim *et al.*, 2012).

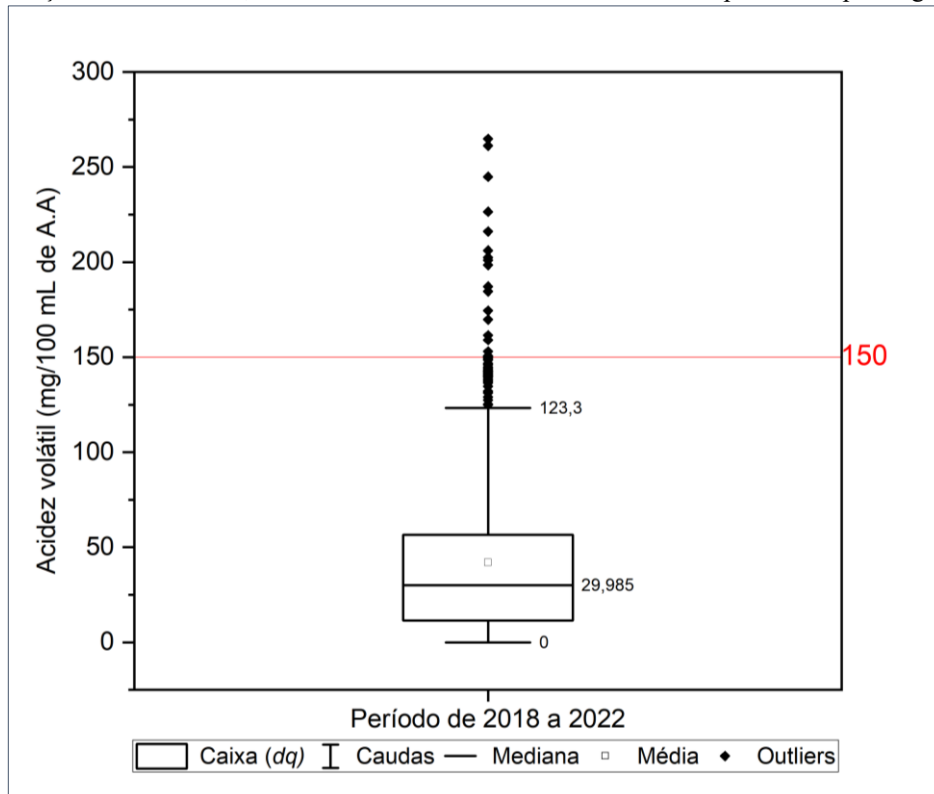
Teores alcoólicos inferiores ao valor mínimo podem estar relacionados a falhas durante a destilação, especialmente quanto ao corte das frações realizado de forma incorreta. Outro fator a ser considerado é a contaminação do caldo por bactérias acéticas durante a fermentação, o que leva a um aumento da acidez e, conseqüentemente, reduz o rendimento do teor alcoólico da bebida. As condições de armazenamento do destilado em tonéis de madeira também influenciam na concentração de álcool devido à umidade, temperatura inadequada e porosidade, levando a perdas de etanol para o ambiente (Caruso *et al.*, 2008; Masson *et al.*, 2012; Zacaroni *et al.*, 2011). O teor alcoólico abaixo do valor mínimo leva à formação de um produto turbido e depreciável (França *et al.*, 2011).

1.10.2 Acidez Volátil

Em altas concentrações, o ácido acético impacta negativamente o sabor e o aroma da cachaça, gerando um odor pungente e irritante, semelhante ao odor de vinagre (Corbion *et al.*, 2023). Para garantir a qualidade sensorial da cachaça quanto aos níveis de acidez volátil, a legislação estabeleceu um limite máximo de 150 mg 100 mL⁻¹ de A.A de ácido acético.

Na avaliação geral, apresentada na Figura 7, algumas das amostras de cachaça apresentam concentrações de acidez superiores ao limite tolerável. Isso é evidenciado pelos *outliers* identificados acima da linha do MAPA, no gráfico.

Figura 7- Boxplot geral das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação à acidez volátil, com indicativos de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

O *outlier* mais extremo representa o valor máximo do teor de acidez, registrado em 264,8 mg 100 mL⁻¹ de A.A. (Tabela 4), sendo um valor muito discrepante do permitido

Tabela 4: Análise descritiva do parâmetro de acidez volátil no período de 2018 a 2022.

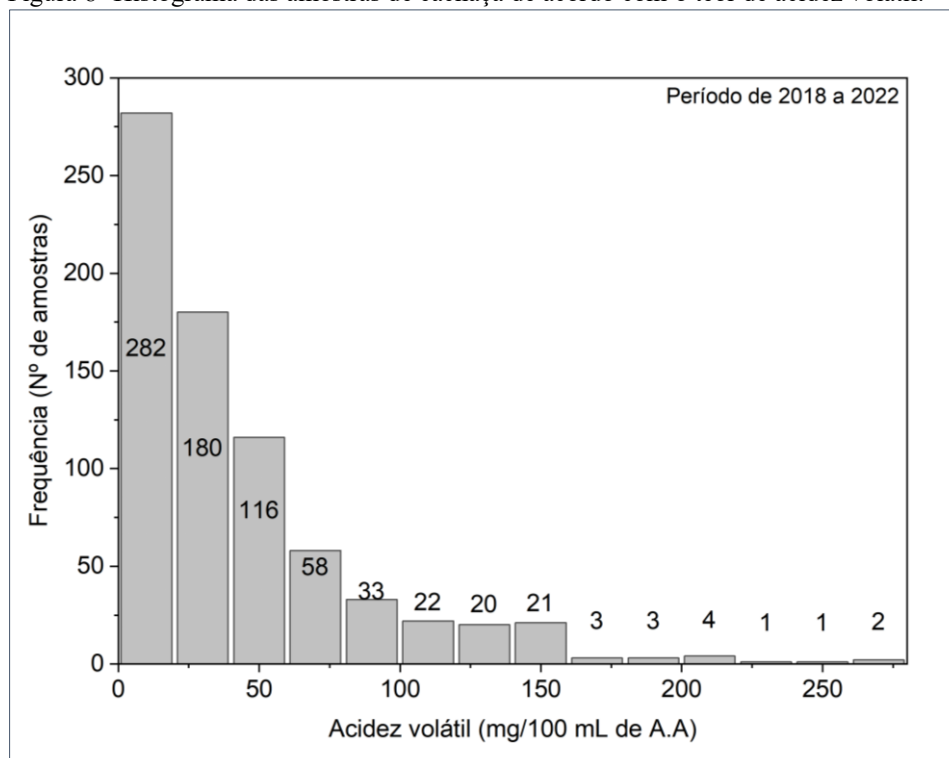
Ano	N	$\bar{x} \pm s$	m_d	q_1	q_3	x_1	x_n	LI	LS
2018	52	37,7 ± 35,9	18,4	11,1	61,9	0	124,7	0	138,1
2019	101	38,8 ± 49,3	17,2	7,2	48,1	0	261,2	0	109,4
2020	168	38,4 ± 45,7	21,4	5,6	53,2	0	264,8	0	124,6
2021	175	35,9 ± 38,6	24,7	10,9	46,3	0	226,5	0	99,4
2022	250	51,1 ± 40,3	38,5	23,7	64,8	0	244,9	0	126,4
2018 a 2022	746	42,1 ± 42,6	29,9	11,4	56,5	0	264,8	0	124,3

Fonte: Elaborado pela autora. Número de amostras (N) por ano, média ($\bar{x}$), mediana (m_d), primeiro quartil (q_1), terceiro quartil (q_3), ponto mínimo ($x_{(1)}$), ponto máximo ($x_{(n)}$), limite inferior (LI) e superior (LS).

De modo geral, observa-se que as amostras tendem a ter concentrações dentro da faixa adequada, conforme indica a mediana ($m_d = 29,98$ mg 100 mL⁻¹ de A.A.) e as hastes inferior e superior no gráfico. A maioria inclusive abaixo de 100 mg 100 mL⁻¹ de A.A. de acidez.

A Figura 8 apresenta uma distribuição assimétrica à esquerda dos dados, conforme representado pela maior frequência de amostras associada aos menores intervalos de concentração de acidez. À medida que os intervalos aumentam observa-se uma diminuição nas frequências. Foram encontradas apenas 18 amostras fora de conformidade.

Figura 8- Histograma das amostras de cachaça de acordo com o teor de acidez volátil.



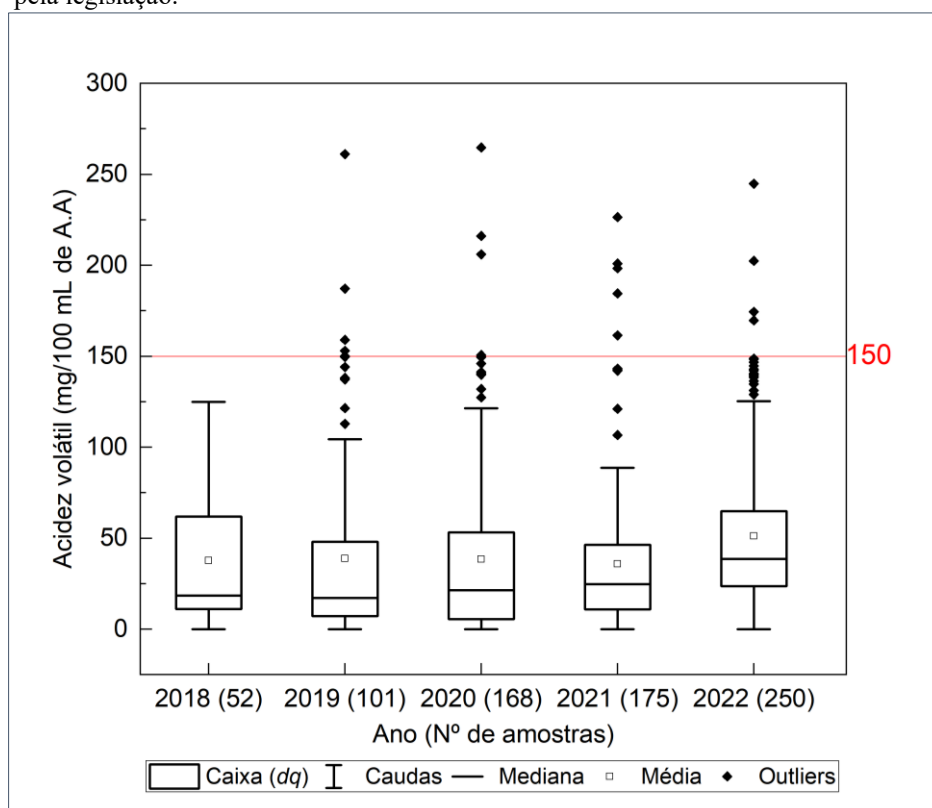
Fonte: Elaborado pela autora.

Ao avaliar as amostras anualmente (Figura 9), observa-se que apenas o ano de 2018 apresentou concentrações de acidez abaixo do máximo permitido, com um valor máximo ($x_{(n)}$) de 124,7 mg 100 mL⁻¹ de A.A. Enquanto entre os anos de 2019 e 2022, as amostras apresentaram níveis de acidez mais altos, chegando a ultrapassar o limite máximo. Como evidenciado pelos *outliers* distribuídos acima da linha horizontal do MAPA, no gráfico. Entre todos os anos avaliados, o ano de 2020 apresentou a maior concentração de acidez, com um valor de 264,8 mg 100 mL⁻¹ de A.A. No entanto, apesar de algumas das amostras se apresentarem acima do limite permitido, a maioria esteve dentro das conformidades, como indicado pelas caixas e hastes inferior e superior no gráfico.

Segundo as pesquisas de Pereira *et al.* (2003), entre as 45 amostras de cachaça coletadas das diferentes regiões do estado de Minas Gerais, e analisadas no período de agosto de 2000 a julho de 2001, apenas 3 do total de amostras apresentaram acidez volátil acima da concentração máxima estabelecida. Enquanto no trabalho de Souza *et al.* (2009), das 30 amostras coletadas

da Cooperativa dos Produtores de Cachaça e Derivados da Cana-de-açúcar do Norte Fluminense (COOPCANF) do estado do Rio de Janeiro, entre 2006 e 2007, apenas 4 amostras (13,3 %) estiveram dentro das conformidades. Nos estudos de Bortoletto e Alcarde (2015) em que foram analisadas 268 amostras de aguardente de cana e cachaça produzidas nos estados de SP, MG, CE, PE, PB, PR, RS, RJ e ES, entre 2011 e 2013, verificaram que 44 amostras (16,4 %) estiveram fora dos padrões estabelecidos para acidez. No presente estudo, das 750 amostras avaliadas, apenas 18 amostras (2,4%) não seguiram as normas de qualidade.

Figura 9- Boxplot anual das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação à acidez volátil, com indicativos de limite mínimo e máximo estabelecidos pela legislação.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

O aumento de acidez na cachaça pode estar associado dois fatores principais: a contaminação do mosto por bactérias acéticas e a aeração do mosto durante o processo de fermentação, que induz a produção de ácido acético pelas leveduras (Alcarde, 2017). Durante a destilação em alambique, os cortes das frações do coração e da cauda devem ser coletados de forma cuidadosa, pois falhas nesse processo podem aumentar a acidez na fração do coração e afetar a qualidade do destilado (Serafim *et al.*, 2012). Elevadas concentrações de ácido acético presentes no vinho podem contribuir no aumento de compostos contaminantes no destilado,

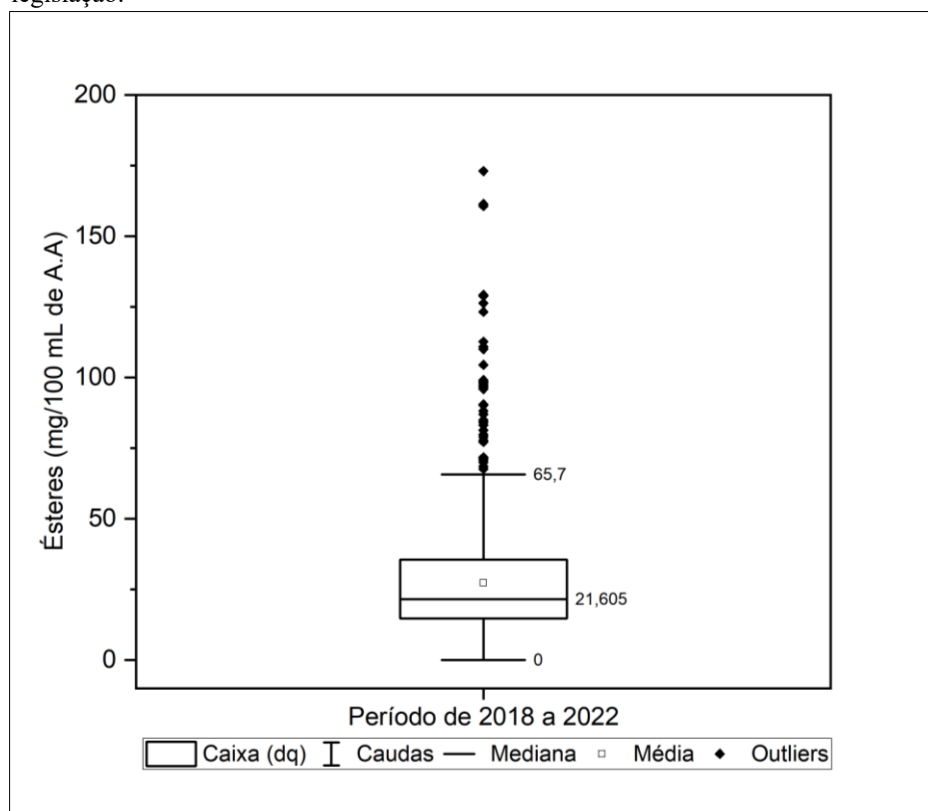
como o cobre. A elevada acidez provoca uma solubilização do cobre no interior do alambique, ocasionando a transferência desse metal indesejável no produto destilado (Lima *et al.*, 2022).

1.10.3 Ésteres

Os ésteres contribuem positivamente para o perfil aromático da cachaça, especialmente o acetato de etila, que confere um aroma frutado à bebida (Serafim; Lanças, 2019). Porém, em teores elevados, os ésteres em geral, podem afetar o paladar do consumidor, conferindo um sabor enjoativo e desagradável (Cardoso, 2013; Silva *et al.*, 2020).

Todas as amostras avaliadas durante o período de 2018 a 2022 apresentaram concentrações de ésteres abaixo do limite estabelecido pela legislação de 200 mg 100 mL⁻¹ de A.A (Figura 10).

Figura 10 - Boxplot geral das amostras de cachaça analisadas no período 2018 a 2022, em relação aos ésteres, com indicativos de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

O tamanho estreito e a posição da caixa indicam que a maioria das amostras se concentra em baixos níveis de concentração, inclusive abaixo do nível 50 mg 100 mL⁻¹ de A.A.

O maior valor de concentração registrado foi de 173,1 mg 100 mL⁻¹ de A.A. (Tabela 5), evidenciado entre os dois 2 *outliers* localizados mais ao extremo e próximos do limite máximo

permitido. De forma geral, os resultados apontam que as amostras de cachaça atenderam aos padrões de qualidade em relação às concentrações de ésteres.

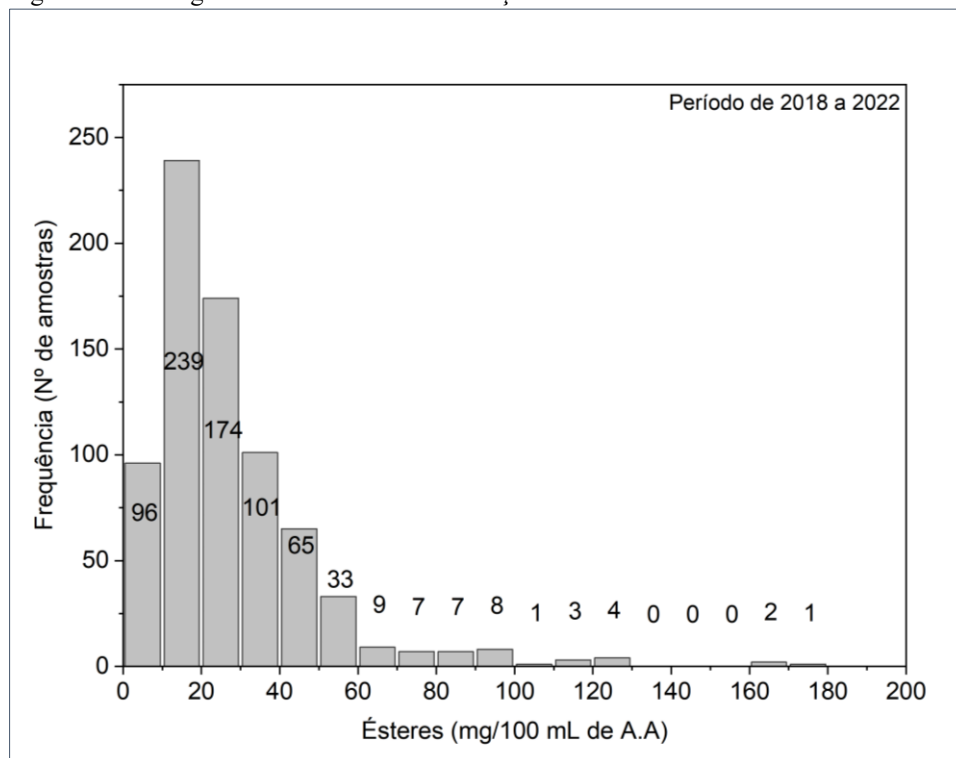
Tabela 5: Análise descritiva do parâmetro ésteres no período de 2018 a 2022.

Ano	N	$\bar{x} \pm s$	m_d	q_1	q_3	x_1	x_n	LI	LS
2018	52	26,6 $\pm$ 20,9	23,0	16,8	29,9	0	128,8	0	49,5
2019	101	25,1 $\pm$ 15,0	20,5	15,3	36,1	0	70,0	0	66,2
2020	168	28,9 $\pm$ 22,3	22,0	16,5	36,1	2,2	173,0	0	65,5
2021	176	26,9 $\pm$ 22,9	20,0	14,0	32,5	2,8	161,4	0	60,2
2022	253	27,6 $\pm$ 22,5	22,0	14,1	36,7	0	123,3	0	70,6
2018 a 2022	750	27,3 $\pm$ 21,5	21,6	14,7	35,5	0	173,1	0	66,7

Fonte: Elaborado pela autora. Número de amostras (N) por ano, média ($\bar{x}$), mediana (m_d), primeiro quartil (q_1), terceiro quartil (q_3), ponto mínimo ($x_{(1)}$), ponto máximo ($x_{(n)}$), limite inferior (LI) e superior (LS).

O histograma da Figura 11 complementa a descrição do boxplot, ao ilustrar que a frequência das amostras de cachaça diminui à medida que os níveis de ésteres se aproximam do limite tolerável (200 mg 100mL⁻¹ de A.A.).

Figura 11 - Histograma das amostras de cachaça de acordo com o teor de ésteres.



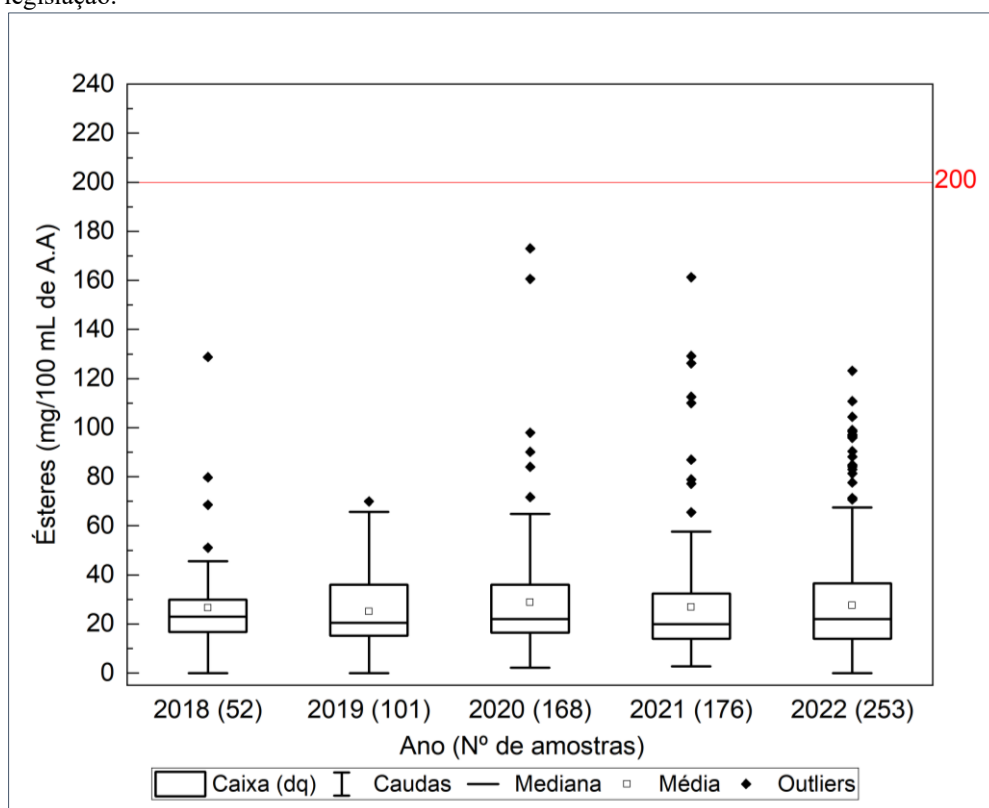
Fonte: Elaborado pela autora.

Esse comportamento é similar ao que ocorreu com os níveis de acidez, indicando que

os dados neste caso também seguem uma distribuição assimétrica à esquerda. As maiores frequências foram encontradas nos intervalos de 0 a 20 mg 100 mL⁻¹ de A.A., e entre os intervalos de 20 a 40 mg 100 mL⁻¹ de A.A.

Em relação a avaliação anual (Figura 12), observa-se que em todos os anos avaliados as amostras de cachaça apresentaram níveis de ésteres distantes de ultrapassar o nível máximo permitido, com concentrações abaixo de 40 mg 100 mL⁻¹ de A.A. Conforme evidenciado pelo tamanho estreito e posição das caixas no gráfico.

Figura 12 - Boxplot anual das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação aos ésteres, com indicativos de limite mínimo e máximo estabelecidos pela legislação.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

A mediana em todos os anos apresentou valores em torno de 20 a 23 mg 100 mL⁻¹ de A.A., indicando a tendência central das amostras em baixas concentrações de ésteres. Esses resultados mostram uma alta conformidade das amostras em relação aos padrões de qualidade.

Miranda *et al.* (2007) em seus estudos avaliaram 94 amostras de cachaças e aguardentes de várias marcas comerciais e encontraram 6 amostras em não conformidade. Já em estudos de Souza *et al.*, (2009), todas as 30 amostras analisadas da região norte do Rio de Janeiro, coletadas entre 2006 e 2007, estiveram dentro dos parâmetros de qualidade definidos pelo MAPA. Caso

semelhante foi observado nas pesquisas de Nascimento *et al.*, (2009), quando analisaram o teor de acetato de etila em 11 amostras de cachaça coletadas de cidades do interior de São Paulo. As amostras passaram por duas técnicas de análise sugeridas pelo MAPA, como volumetria e CG/DIC, e CG/EM-MSI, e nenhuma delas ultrapassou o limite permitido pela legislação. O mesmo ocorreu no presente estudo, em que nenhuma das amostras apresentou concentração de acetato de etila acima do nível máximo permitido.

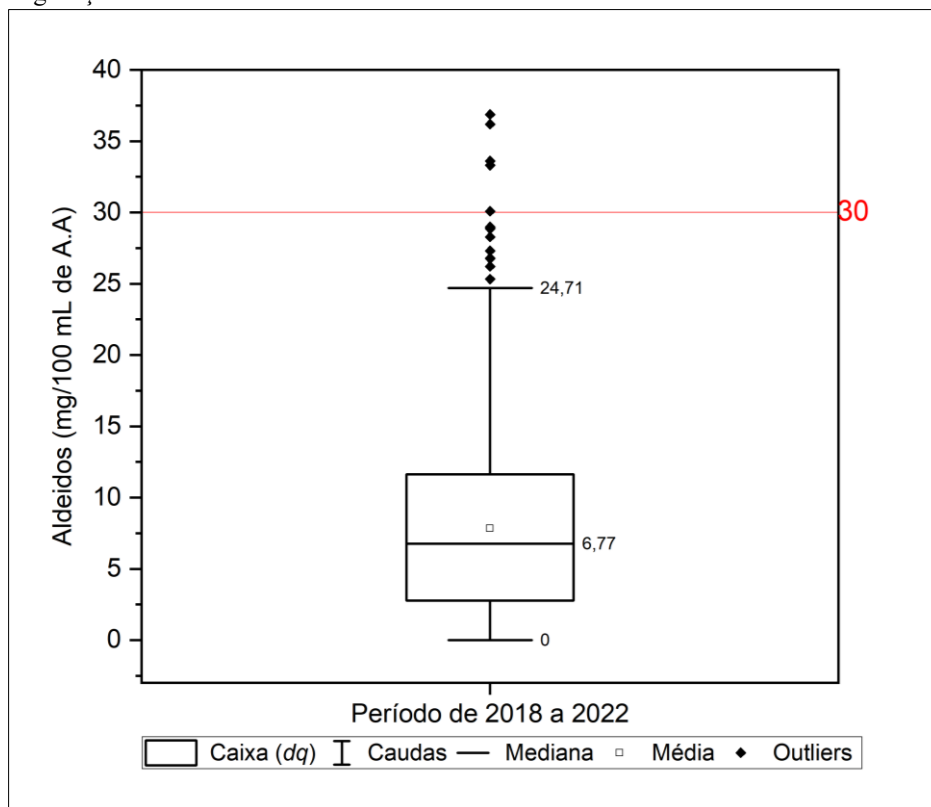
A variação na concentração de ésteres na cachaça pode estar relacionada ao tipo de equipamento utilizado na destilação e à prática de envelhecimento. As aguardentes e cachaças destiladas em alambique, em geral, apresentam maior concentração de ésteres quando comparadas às destiladas em coluna (Alcarde, 2017). Por isso a importância de se separar as frações “cabeça”, “coração” e “cauda” durante esse processo de forma cuidadosa, pois os ésteres, exceto o lactato de etila, se apresentam em maior concentração na fração “cabeça”, especificamente o acetato de etila, sendo este mais volátil do que o etanol (Serafim; Lanças; 2019; Serafim *et al.*, 2012).

1.10.4 Aldeídos

Os aldeídos são considerados tóxicos ao organismo quando presentes em altas concentrações (Dato *et al.*, 2005). Sua presença em bebidas alcoólicas está associada a sintomas como náusea, vômito, mal-estar, queda de pressão arterial e dores de cabeça de ressaca (Nascimento *et al.*, 1997). Em termos de aromaticidade, o acetaldeído, que é o mais abundante na cachaça apresenta um limiar de odor de 10 $\mu\text{g. L}^{-1}$ em água e de 50 $\mu\text{g. L}^{-1}$ no ar, com um odor marcante e pungente quando muito concentrado e uma suave nota de “fruta” quando diluído (Moreira *et al.* 2012).

Na avaliação geral das amostras (Figura 13), apenas cinco amostras superaram o nível máximo permitido de 30 mg 100 mL⁻¹ de A.A. de aldeídos, durante todo o período de 2018 a 2022. Conforme indicado pelo *outliers* distribuídos acima da linha do MAPA, no gráfico.

Figura 13 - Boxplot geral das amostras de cachaça analisadas no período 2018 a 2022, em relação aos aldeídos, com indicativos de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

A maioria das amostras, ou pelo menos 75% do total, apresentou baixos teores de aldeídos, como indicado pela mediana de 6,77 mg 100 mL⁻¹ de A.A e pelos valores dos primeiro e terceiro quartis, que delimitam a caixa do *boxplot*, definidos em 2,7 mg 100 mL⁻¹ de A.A. e 11,6 mg 100 mL⁻¹ de A.A., respectivamente (Tabela 6).

Tabela 6: Análise descritiva do parâmetro de aldeídos no período de 2018 a 2022.

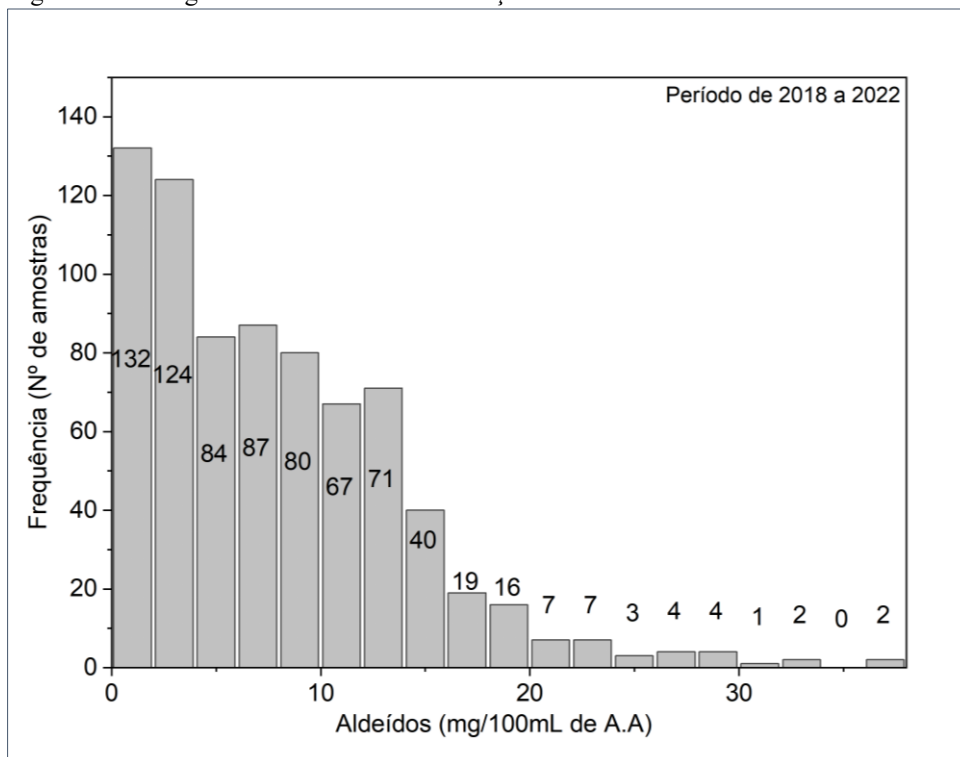
Ano	N	$\bar{x} \pm s$	m_d	q_1	q_3	x_1	x_n	LI	LS
2018	52	$14,0 \pm 6,1$	12,5	10,0	16,3	3,2	33,3	0,5	25,8
2019	101	$6,7 \pm 6,2$	5,2	2,9	8,4	0	36,9	1,4	16,6
2020	168	$8,2 \pm 5,8$	8,2	2,5	12,6	0	28,8	0	27,8
2021	176	$7,7 \pm 5,7$	7,0	3,4	11,6	0	33,6	0	23,9
2022	253	$6,8 \pm 5,9$	4,8	2,2	9,8	0	29,0	0	21,0
2018 a 2022	750	$7,8 \pm 6,1$	6,7	2,7	11,6	0	36,8	0	24,9

Fonte: Elaborada pela autora. Número de amostras (N) por ano, média ($\bar{x}$), mediana (m_d), primeiro quartil (q_1), terceiro quartil (q_3), ponto mínimo ($x_{(1)}$), ponto máximo ($x_{(n)}$), limite inferior (LI) e superior (LS).

Esses resultados sugerem que a maior parte das amostras esteve longe de apresentar concentrações fora dos padrões de qualidade.

No histograma (Figura 14), verifica-se que a maior parte das amostras se concentra nos intervalos de concentração de 0-10 mg 100 mL⁻¹ de A.A. e de 10-20 mg 100 mL⁻¹ de A.A. Nesses intervalos, a soma das frequências totalizou em 720 amostras, representando 96% do total em baixas concentrações. Observa-se ainda, que a altura dos retângulos passou a diminuir à medida os níveis de concentração aumentaram, aproximando-se de 30 mg 100 mL⁻¹ de A.A. Apenas cinco do total de amostras ultrapassou esse valor tolerável, enquanto a maioria seguiu os padrões de qualidade recomendados para a cachaça.

Figura 14- Histograma das amostras de cachaça de acordo com o teor de aldeídos.



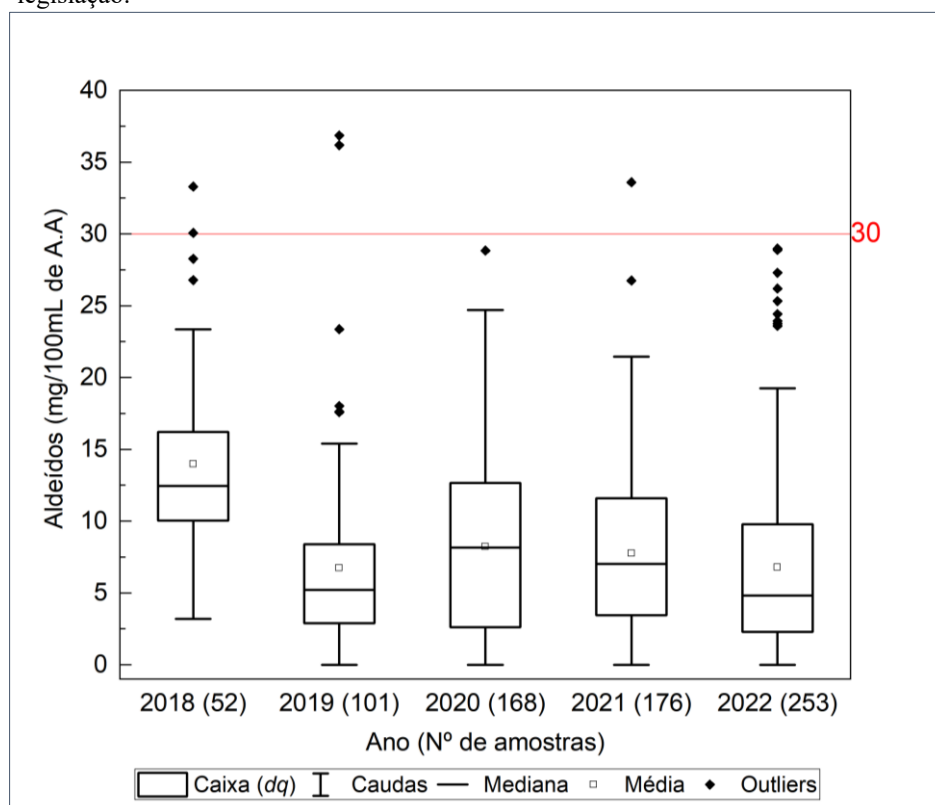
Fonte: Elaborado pela autora.

Somente em 2018, 2019 e 2021 algumas das amostras excederam o limite máximo permitido pela legislação (Figura 15), conforme indicam os *outliers* presentes acima da linha horizontal do MAPA, no gráfico. Em 2018 foram identificadas elevadas concentrações de aldeídos, como indicado pela posição mais alta da caixa (d_q) em comparação às caixas dos demais anos; inferindo que mais de 50% das amostras desse ano apresentaram concentrações de ésteres acima de 10 mg 100 mL⁻¹ de A.A., correspondente ao valor do primeiro quartil (q_1).

Ainda entre 2018 e 2019, observa-se uma queda nos níveis de ésteres, com concentrações inferiores a 10 mg 100 mL⁻¹ de A.A., como indicado pela posição das caixas no

gráfico nesse tempo. Porém em 2020, há um súbito aumento nas concentrações de aldeídos, seguido por uma diminuição gradual ao longo dos anos até 2022, como ilustrado pela altura das caixas e pelas hastes superiores, que decrescem conforme o valor do terceiro quartil de cada ano, que são: $q_3(2020) = 12,6$; $q_3(2021) = 11,6$; $q_3(2022) = 9,8$ mg 100 mL⁻¹ de A.A.

Figura 15-Boxplot anual das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação aos aldeídos, com indicativos de limite mínimo e máximo estabelecidos pela legislação.



Fonte: Elaborada pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

Vários estudos têm sido realizados para avaliar as variações nos níveis de concentração de aldeídos na cachaça. Miranda *et al.*, (2007) avaliaram 94 amostras de cachaça e de aguardente de cana e encontraram 16 amostras fora das conformidades. Já no trabalho de Mendes Filho *et al.*, (2016) em que foram coletadas 13 amostras de cachaça artesanal de duas regiões maranhenses, todas as amostras estiveram acima do valor máximo permitido, com concentração média de 61,8 mg 100 mL⁻¹ de A.A. No presente trabalho, entre as 750 amostras de cachaça analisadas, apenas 5 se encontraram fora das conformidades.

Nas pesquisas de Nascimento *et al.*, (1998), ao avaliarem a influência da destilação em alambique nos destilados, identificaram maiores concentrações de acetaldeído no alambique de cobre, com teor médio de 19,72 mg/L, enquanto em alambique de aço inox o teor médio foi de

9,83 mg/L. O elevado teor de aldeídos em alambique de cobre pode estar associada a reação química de desidrogenação dos álcoois a aldeídos. Segundo Bortoletto e Alcarde (2015), cortes adequados da fração “cabeça” durante a destilação reduzem a concentração de aldeídos nos destilados produzidos em alambique, pois, falhas nessa operação causam um excesso do teor desses compostos na fração “coração”. Serafim *et al.*, (2012), em seus estudos, encontrou maiores concentrações de aldeídos na fração “cabeça”, concluindo que o mecanismo de corte influencia na composição química da cachaça.

1.10.5 Furfural e 5-HMF

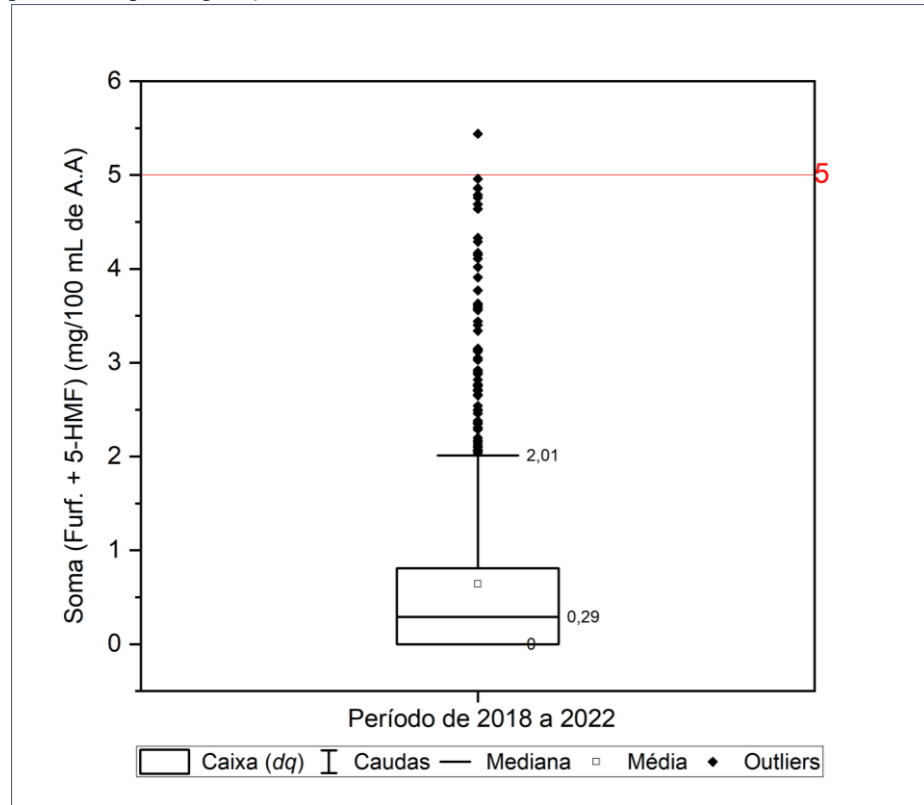
Provenientes da decomposição química de carboidratos, o furfural e o 5-HMF são considerados aldeídos indesejáveis na cachaça. Ambos recebem atenção especial porque podem influenciar na preservação das propriedades organolépticas durante o armazenamento da bebida destilada (Zacaroni *et al.*, 2011; Nascimento *et al.*, 1997). São reconhecidos como indicadores de deterioração de sucos de frutas durante os processos de pasteurização que envolvem aquecimento (Blanco Gomis *et al.*, 1991). Nesse sentido, é importante que os níveis de furfural e 5-HMF sejam monitorados periodicamente, de acordo com os critérios estabelecidos pela legislação. A legislação brasileira estabelece um valor máximo de 5 mg 100 mL⁻¹ de A.A de furfural e 5-HMF na cachaça. Teores acima desse valor prejudicam as características sensoriais da bebida, diminuindo a preferência do consumidor.

A Figura 16 apresenta uma alta variabilidade dos dados, representada pela posição da caixa, da haste superior e pela presença significativa dos valores atípicos (*outliers*) distribuídos acima do limite superior (LS = 2,01). Essa característica indica uma ampla gama de concentrações dos compostos, com níveis de concentração entre 0 e 5 mg 100 mL⁻¹ de A.A.

Observa-se que cerca de 50% das amostras apresentam uma tendência central de concentração na faixa de 0,29 mg 100 mL⁻¹ de A.A., dado pela mediana (m_d). E, cerca de 75% das amostras apresentam concentrações inferiores a 2,01 mg/100 mL de A.A., conforme indicado pelo terceiro quartil e o limite superior (LS) da distribuição.

A ausência da haste inferior indica que o valor mínimo dos dados coincide com o 1º quartil, demonstrando concentrações mínimas dos compostos, com valores próximos de 0 mg 100mL⁻¹ de A.A.

Figura 16-Boxplot anual das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação à soma de furfural + 5-HMF, com indicadores de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

A expressiva quantidade de outliers próximos à linha do MAPA indica que uma das amostras se desvia dos padrões de qualidade, quando ultrapassa o limite estabelecido pela legislação, com um valor máximo de $5,4 \text{ mg } 100 \text{ mL}^{-1}$ de A.A. (Tabela 7).

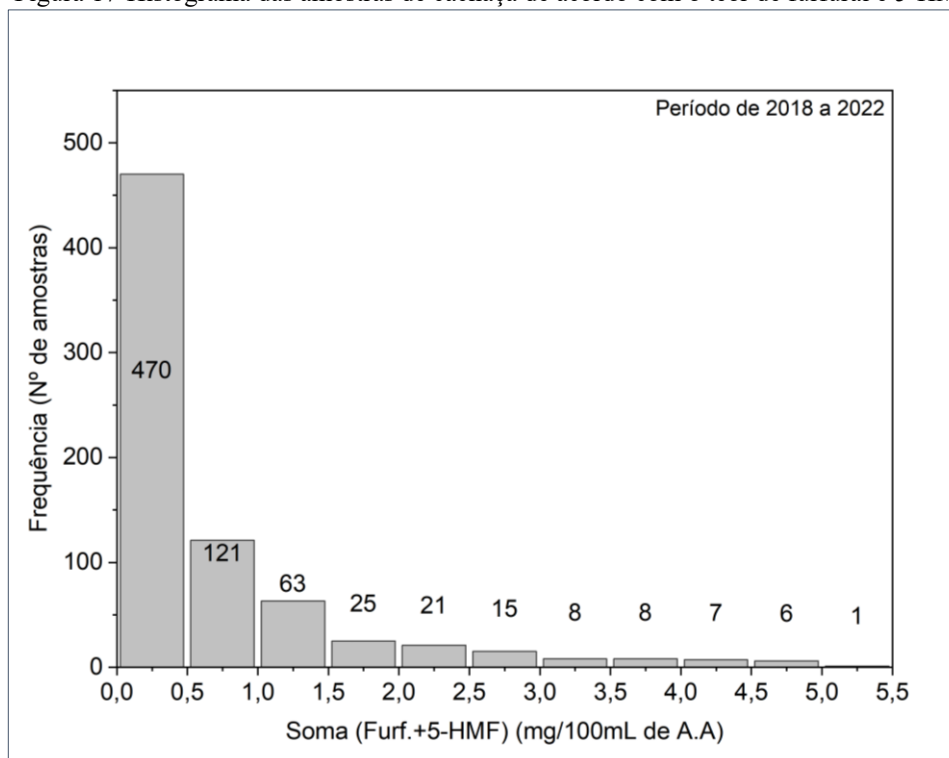
Tabela 7: Análise descritiva do parâmetro de furfural e 5-HMF no período de 2018 a 2022.

Ano	N	$\bar{x} \pm s$	m_d	q_1	q_3	x_1	x_n	LI	LS
2018	52	$0,8 \pm 0,9$	0,6	0,17	1,19	0	4,3	0	2,72
2019	101	$0,3 \pm 0,6$	0,1	0	0,35	0	3,6	0	0,86
2020	168	$0,7 \pm 1,1$	0,3	0	1,07	0	5,4	0	2,50
2021	173	$0,6 \pm 1,0$	0,2	0	0,65	0	4,7	0	1,64
2022	251	$0,7 \pm 0,8$	0,4	0	0,8	0	4,3	0	1,76
2018 a 2022	745	$0,64 \pm 0,9$	0,3	0	0,81	0	5,4	0	2,02

Fonte: Elaborado pela autora. Número de amostras (N) por ano, média ($\bar{x}$), mediana (m_d), primeiro quartil (q_1), terceiro quartil (q_3), ponto mínimo ($x_{(1)}$), ponto máximo ($x_{(n)}$), limite inferior (LI) e superior (LS).

A Figura 17 apresenta a maior frequência de amostras concentrada nos menores intervalos de concentração de furfural e 5-HMF, entre 0 mg e 1,0 mg/100 mL, totalizando 591 amostras. Conforme a altura dos retângulos, no gráfico, que tende a diminuir gradualmente à medida que os intervalos se aproximam de 5 mg 100 mL⁻¹ de A.A.

Figura 17-Histograma das amostras de cachaça de acordo com o teor de furfural e 5-HMF.



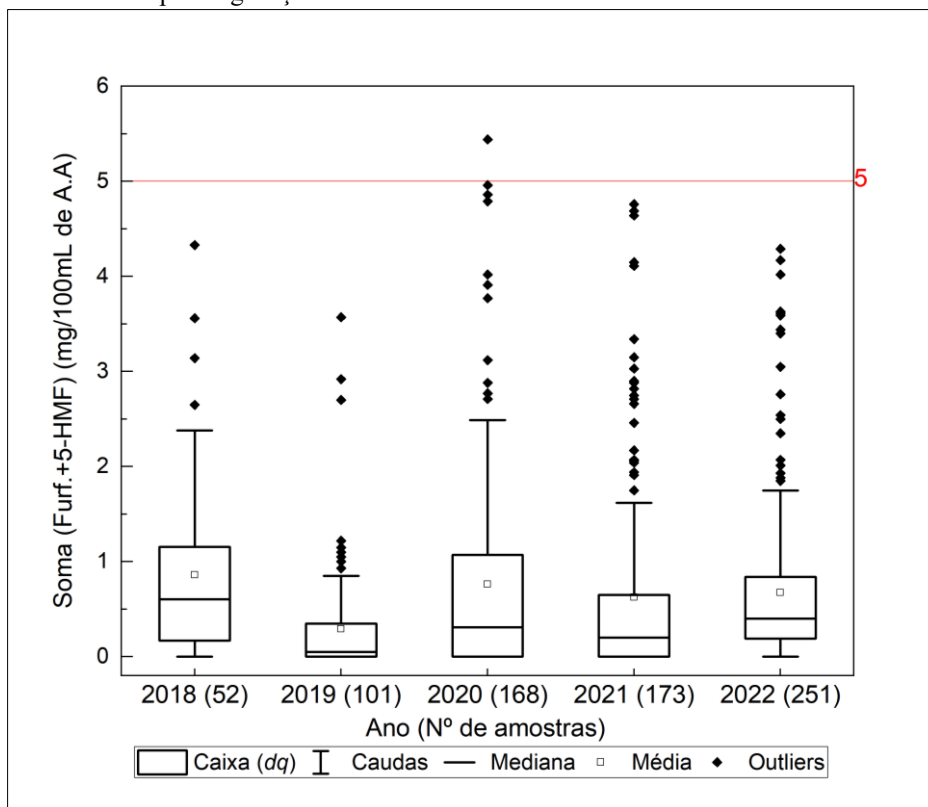
Fonte: Elaborado pela autora.

Na avaliação anual das amostras (Figura 18), verifica-se que a maioria, cerca de 75% do total, apresentou baixas concentrações de furfural e 5-HMF ao longo dos anos, com exceção de alguns valores atípicos que atingiram concentrações próximas ao limite máximo estabelecido pelo MAPA.

Em 2018, aproximadamente 50% das amostras apresentaram tendência na concentração de furfural e 5-HMF em torno de 0,6 mg 100mL⁻¹ de A.A., dado pela mediana. Em 2019, a mediana decresce para o valor de 0,1 mg 100mL⁻¹ de A.A. No seguinte ano, de 2020, observa-se um abrupto aumento nas concentrações, mas, que voltam a diminuir gradualmente até 2022.

A presença significativa de valores atípicos entre 2020 e 2022 indica que, em parte das amostras, foram identificadas concentrações alarmantes, isto é, próximas de alcançar o limite tolerável para o furfural e 5-HMF, com uma das amostras excedendo esse limite em 2020.

Figura 18-Boxplot das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação à soma de furfural e 5-HMF, com indicadores de limite mínimo e máximo estabelecidos pela legislação.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

Entre os estudos sobre os teores de furfural e 5-HMF em cachaças, Zacaroni *et al.* (2011) avaliaram 12 amostras de aguardentes coletadas no sul de Minas Gerais e identificaram concentrações que variaram de 4,3 a 39,8 mg 100 mL⁻¹ de A.A., com 10 dessas amostras excedendo o limite permitido. Souza *et al.*, (2009), das 30 amostras coletadas e analisadas no Estado do RJ, as concentrações de furfural e 5-HMF variaram de 1,1 a 9,5 mg 100 mL⁻¹ de A.A., com 9 amostras excedendo a concentração máxima permitida. No presente estudo, das 168 amostras analisadas apenas uma do total não esteve dentro dos padrões indicados pela legislação.

Altas concentrações de furfural e 5-HMF podem estar relacionadas a alguns fatores, como a prática da queima da cana-de-açúcar, para facilitar a colheita, e à presença de açúcares residuais no caldo. Na queima do palhiço da cana-de-açúcar, os resíduos gerados pela combustão se aderem ao colmo, que, no processamento da cana, são transferidos para o caldo e, em suspensão, vão para as dornas e posteriormente, se depositam no fundo dos alambiques, onde ocorre a degradação da matéria orgânica pelo aquecimento (Masson *et al.*, 2007). A adição

de caramelo na bebida também pode ocasionar o aumento desses compostos (Souza *et al.*, 2009). Falhas durante o processo de destilação podem elevar o teor de furfural e 5-HMF na cachaça. O 5-HMF tem um ponto de ebulição entre 114 e 116° C e é muito solúvel em água, assim como o furfural. Ambos são mais abundantes na fração do “coração” e “cauda” do que na “cabeça” (Reche *et al.*, 2007). Uma das formas de se evitar a formação desses compostos é realizar a destilação do vinho livre de substâncias orgânicas em suspensão (Pereira *et al.*, 2003).

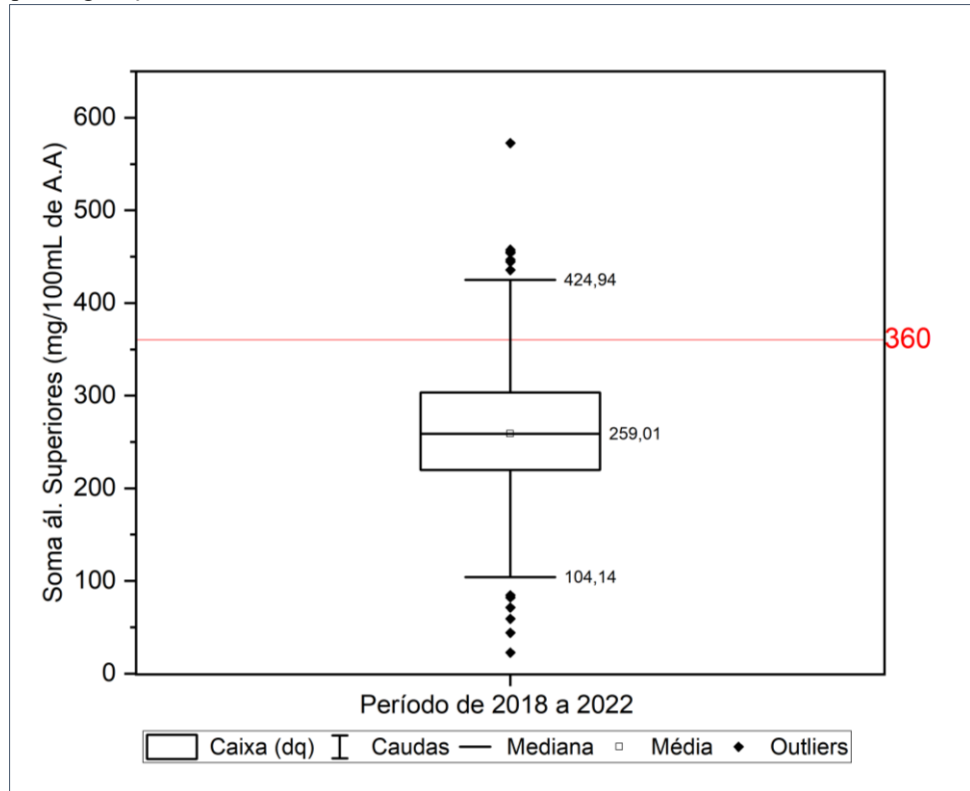
1.10.6 Álcoois superiores

Os álcoois superiores estão diretamente relacionados às características sensoriais da bebida (Ribeiro *et al.*, 2017). Em baixas concentrações, melhoram a palatabilidade, enquanto em excesso têm o efeito inverso. O consumo excessivo de bebidas alcoólicas com altas concentrações de álcoois superiores pode causar sintomas de mal-estar, como dor de cabeça, náuseas e fraqueza muscular (Araújo *et al.*, 2000). Por isso, a necessidade de se monitorar a variação desses compostos na cachaça.

Na avaliação geral das amostras (Figura 19), entre o período de 2018 a 2022, observa-se que parte das amostras excederam o nível tolerável para álcoois superiores (360 mg 100 mL⁻¹ de A.A.). Como indicado pela haste superior e a presença de alguns outliers que ultrapassam a linha do MAPA no gráfico. O maior nível de concentração registrado foi de 572,5 mg, enquanto o menor foi de 22,5 mg/100 mL de A.A. (Tabela 8). Sendo ambos os valores representados pelos *outliers* mais extremos acima e abaixo das hastes, respectivamente.

Parte das amostras apresentaram concentrações ligeiramente altas, conforme indicado pela posição da caixa, que está entre 200 e 300 mg 100 mL⁻¹ de A.A. A caixa é delimitada pelos primeiro e terceiro quartis, onde se concentra 50% das amostras em torno da mediana. Os valores obtidos para essas medidas foram de $q_1 = 219,6$ mg, $q_3 = 303,3$ mg e $m_d = 259,0$ mg 100 mL⁻¹ de A.A. Os quais confirmam a distribuição observada no gráfico. Observa-se ainda uma possível simetria na distribuição dos dados, em que a média e a mediana parecem se sobrepor ($\bar{x} \cong m_d = 259,01$ mg 100 mL⁻¹ de A.A.), e as hastes inferior e superior apresentam tamanhos relativamente próximos. Não fosse a presença de outliers no gráfico, poderia se afirmar essa observação.

Figura 19-Boxplot geral das amostras de cachaça analisadas no período 2018 a 2022, em relação aos álcoois superiores, com indicadores de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

Tabela 8: Análise descritiva do parâmetro de álcoois superiores no período de 2018 a 2022.

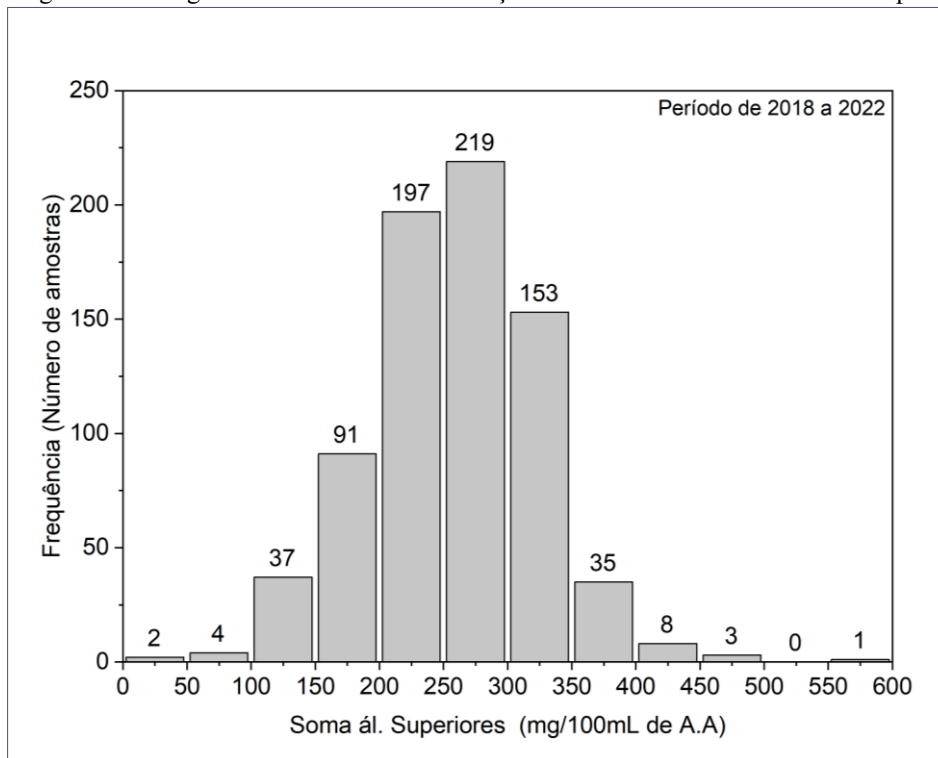
Ano	N	$\bar{x} \pm s$	m_d	q_1	q_3	x_1	x_n	LI	LS
2018	52	$230 \pm 49,6$	229,4	207,3	257,7	121,9	359,4	158,0	323,1
2019	101	$243,7 \pm 64,3$	255,7	198,2	288,3	82,1	378,7	82,2	378,7
2020	168	$263,6 \pm 61,1$	256,8	225,7	304,1	22,5	457,5	138,1	430,3
2021	176	$265,1 \pm 57,9$	269,6	227,8	307,6	71,2	444,4	115,1	430,2
2022	253	$263,9 \pm 75,9$	266,1	222,4	313,3	44,0	572,5	81,2	454,08
2018 a 2022	750	$258,9 \pm 66,3$	259,0	219,6	303,3	22,5	572,5	93,9	429,02

Fonte: Elaborado pela autora. Número de amostras (N) por ano, média ($\bar{x}$), mediana (m_d), primeiro quartil (q_1), terceiro quartil (q_3), ponto mínimo ($x_{(1)}$), ponto máximo ($x_{(n)}$), limite inferior (LI) e superior (LS).

O histograma (Figura 20) corrobora a possibilidade de simetria observada na descrição do boxplot. Em que as maiores frequências se concentram mais ao centro dos intervalos de concentração, entre 200 e 350 mg 100 mL⁻¹ de A.A., e diminuem tanto à direita quanto à esquerda do centro. Nesse intervalo, foram identificadas 416 amostras, enquanto nos menores

intervalos a quantidade diminui para 134. Do total avaliado, 32 amostras excederam o limite permitido para os compostos.

Figura 20-Histograma das amostras de cachaça de acordo com o teor de álcoois superiores.

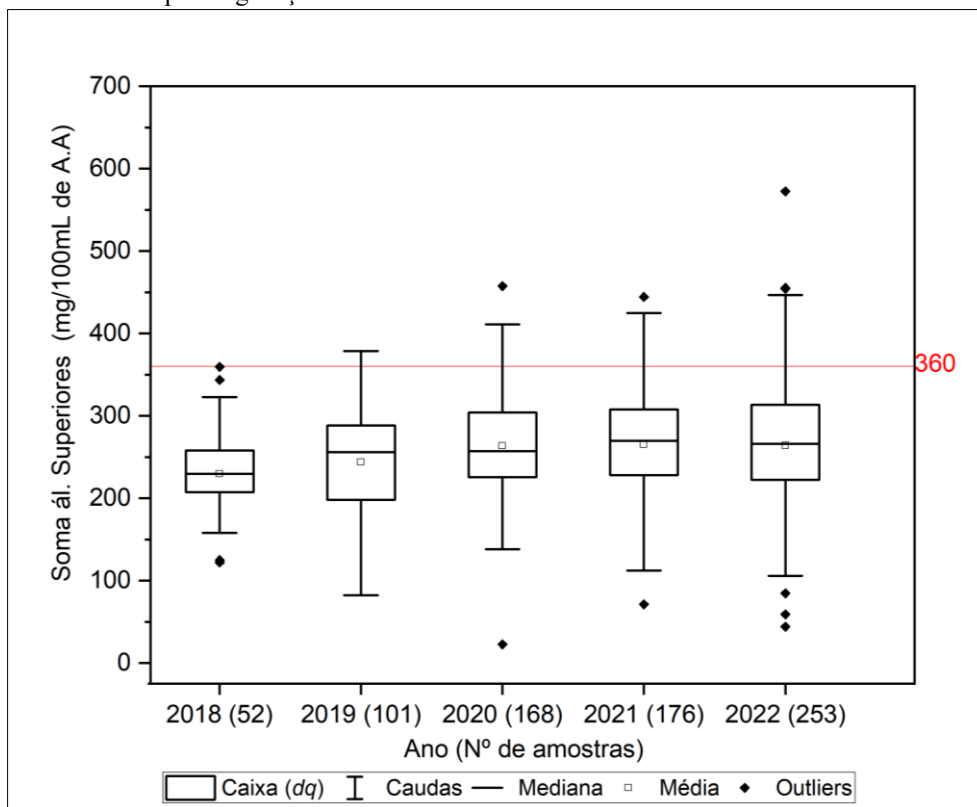


Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 21 ilustra as variações nas concentrações dos álcoois superiores ao longo de 2018 a 2022. Observa-se que apenas as amostras analisadas em 2018 tiveram concentrações adequadas, dentro das normas de qualidade, com um valor máximo de $359,4 \text{ mg } 100 \text{ mL}^{-1}$ de A.A. Nos anos seguintes, de 2019 a 2022, ocorre um aumento gradual nas concentrações, que chegam a exceder a concentração máxima permitida. Isso é evidenciado pelo aumento no comprimento das hastes superiores durante esse período, indicando que, a cada ano, os níveis de álcoois superiores foram aumentando. Em 2022, foi identificado o maior nível de concentração, com $x_n = 572,5 \text{ mg } 100 \text{ mL}^{-1}$ de A.A.

Entre os estudos que avaliaram a concentração de álcoois superiores nos destilados, estão as pesquisas de Pereira *et. al.*, (2003), que avaliaram 45 amostras de cachaças comercializadas no estado de MG entre 2000 e 2001, encontrando apenas 7 amostras fora dos padrões exigidos pela legislação.

Figura 21-Boxplot anual das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação aos álcoois superiores, com indicativos de limite mínimo e máximo estabelecidos pela legislação.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

Bortoletto e Alcarde (2015) avaliaram 268 amostras produzidas no período de 2011 a 2013, provenientes dos estados de MG, CE, PE, PB, RS, e identificaram cerca de 25,7% do total de amostras acima do nível permitido para o teor de álcoois superiores. No presente trabalho, das 750 amostras analisadas, apenas 32 (4,26%) foram encontradas acima do limite.

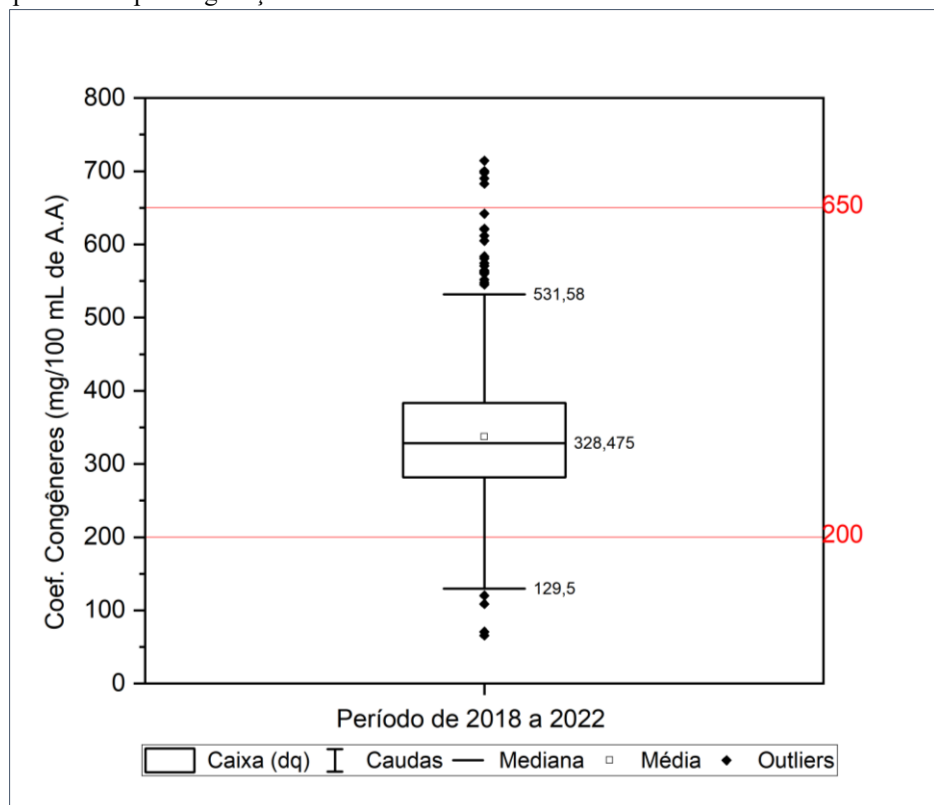
O aumento na formação de álcoois superiores na cachaça pode estar associado à fraca atividade do fermento utilizado, o que causa uma demora no processo fermentativo (Yokoya, 1995 *apud* Pereira *et al.*, 2003). A concentração desses compostos depende também das condições do meio fermentativo, da quantidade e viabilidade do inóculo, da temperatura e do teor alcoólico final do caldo pós fermentado (Barcelos *et al.*, 2007). O longo tempo de espera do vinho após a fermentação pode provocar fermentações secundárias, gerando maiores concentrações de álcoois superiores (Souza *et al.*, 2013). Segundo os estudos de Serafim e Lanças (2019), a maior concentração de álcoois é encontrada na fração “cabeça” quando se compara às demais frações, com o álcool isoamílico presente em abundância nessa fração. Serafim *et al.*, (2012) sugere que recolher a fração “cabeça” com os devidos cuidados pode

reduzir até a metade dos álcoois superiores na fração “coração”, destinada ao consumo. De acordo com Pereira *et al.* (2003), alguns produtores consideram a cauda como os 10% finais do volume, enquanto outros adotam um ponto de corte mais baixo, de 2% finais, o que pode aumentar os álcoois superiores na fração “coração”. Outra forma de se reduzir os álcoois superiores nos destilados é realizar a bi destilação da bebida (Souza *et al.*, 2013).

1.10.7 Coeficiente de congêneres

Em concentrações equilibradas, os congêneres são responsáveis pelo 'bouquet' aromático da cachaça, o que diferencia o destilado de uma simples mistura hidroalcolica (Souza *et al.*, 2013). Na Figura 22, observa-se que algumas das amostras excederam os limites mínimo e máximo definidos pela legislação, conforme indicado pela presença de outliers e pela haste inferior acima das linhas de referência do MAPA no gráfico.

Figura 22-Boxplot geral das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação ao coeficiente de congêneres, com indicativos de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.



Fonte: Elaborado pelo autor. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

Do total das amostras avaliadas, apenas 5 superaram o limite máximo, sendo identificadas pelos *outliers* extremos acima da haste superior, enquanto algumas estiveram

abaixo do limite mínimo, como indicado pela haste inferior e por alguns *outliers* no extremo inferior. Entretanto, observa-se que a maioria das amostras se enquadra na faixa adequada, com cerca de 50% do total de amostras apresentando níveis de concentrações em torno de 328,47 mg 100mL⁻¹ de A.A. (Tabela 9), valor correspondente à mediana.

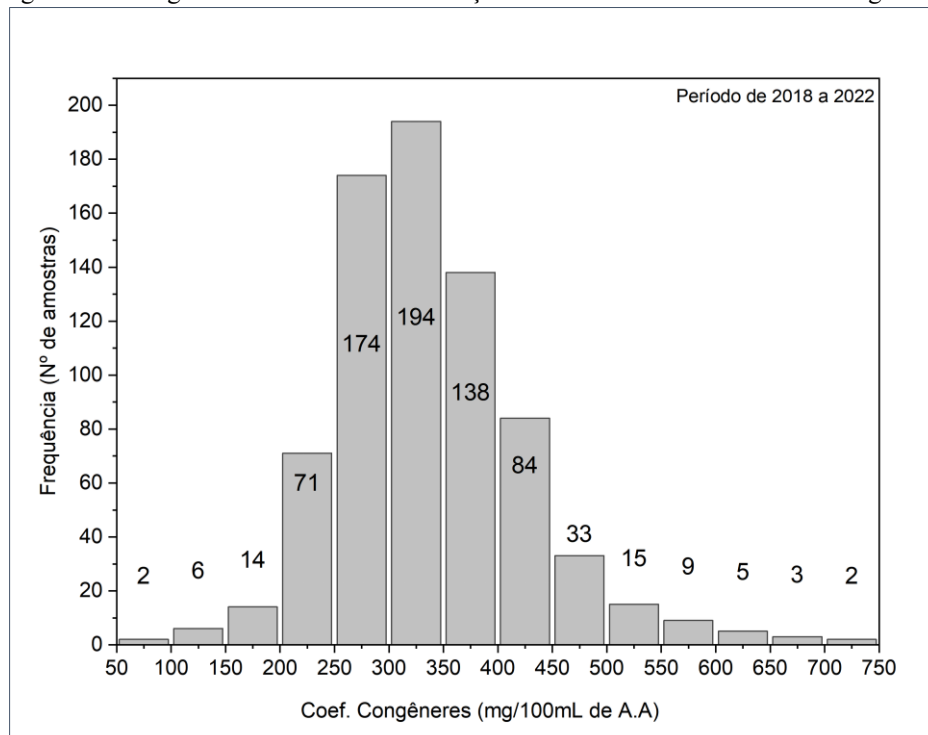
Tabela 9: Análise descritiva do parâmetro de coeficiente de congêneres no período de 2018 a 2022.

Ano	N	$\bar{x} \pm s$	m_d	q_1	q_3	x_1	x_n	LI	LS
2018	52	308,2 $\pm$ 79,7	288,5	256,6	374,1	133,9	490,7	133,9	490,7
2019	101	314,7 $\pm$ 79,5	310,1	266,7	353,2	147,3	551,8	147,3	470,3
2020	168	340,0 $\pm$ 78,3	333,1	279,5	387,3	166,7	574,4	166,7	470,3
2021	176	336,1 $\pm$ 87,4	326,8	282,6	370,2	129,5	714,3	162,1	501,2
2022	253	350,4 $\pm$ 96,4	343,4	294,3	403,0	65,7	697,8	163,2	581,2
2018 a 2022	750	336,9 $\pm$ 88,0	328,5	281,8	383,5	65,7	714,3	129,2	536,1

Fonte: Elaborado pelo autor. Número de amostras (N) por ano, média ($\bar{x}$), mediana (m_d), primeiro quartil (q_1), terceiro quartil (q_3), ponto mínimo ($x_{(1)}$), ponto máximo ($x_{(n)}$), limite inferior (LI) e superior (LS).

A Figura 23 apresenta uma distribuição dos dados próximos à simetria, em que as maiores frequências se concentram no centro da distribuição e diminuem à medida que se distanciam do centro.

Figura 23-Histograma das amostras de cachaça de acordo com o coeficiente de congêneres.

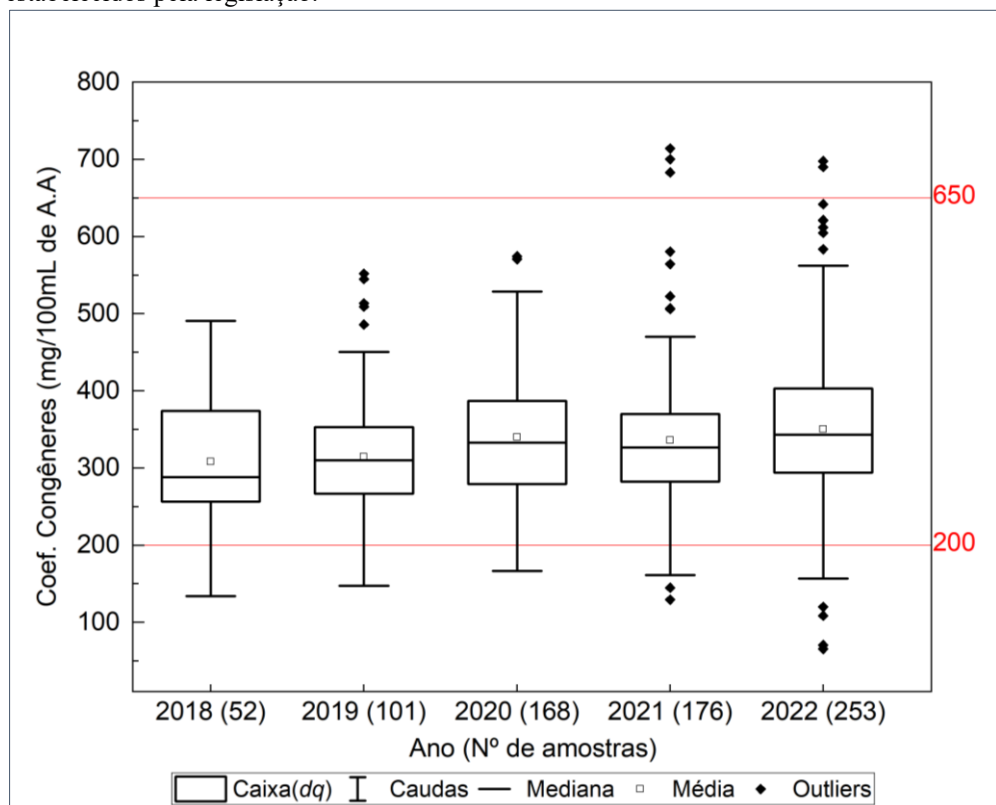


Fonte: Elaborado pela autora.

Nota-se que as maiores frequências estão nos intervalos permitidos pela legislação, cuja soma totaliza em 723 amostras distribuídas, correspondendo a 96,4% do total avaliado e apenas 27 amostras (3,6%) estão fora dos limites estabelecidos.

Na avaliação anual das amostras (Figura 24), verifica-se que apenas entre 2018 e 2020 as concentrações dos congêneres não superaram o limite máximo, enquanto, em todos os anos, foram identificadas cachaças cujas concentrações de congêneres ficaram abaixo do limite mínimo permitido.

Figura 24-Boxplot anual das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação ao coeficiente de congêneres, com indicativos de limite mínimo e máximo estabelecidos pela legislação.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

Nos últimos dois anos, observa-se uma variação pouco maior das concentrações, que chegam a ultrapassar os limites permitidos, como indicado pela presença de *outliers* acima e abaixo da linha do MAPA no gráfico. Verifica-se uma consistência das amostras ao longo dos anos, na qual a maioria se enquadra dentro do intervalo de concentração estabelecido. Isso é evidenciado pelas caixas, que abrange 50% das amostras, e pelas hastes superiores, que representa 25% das amostras.

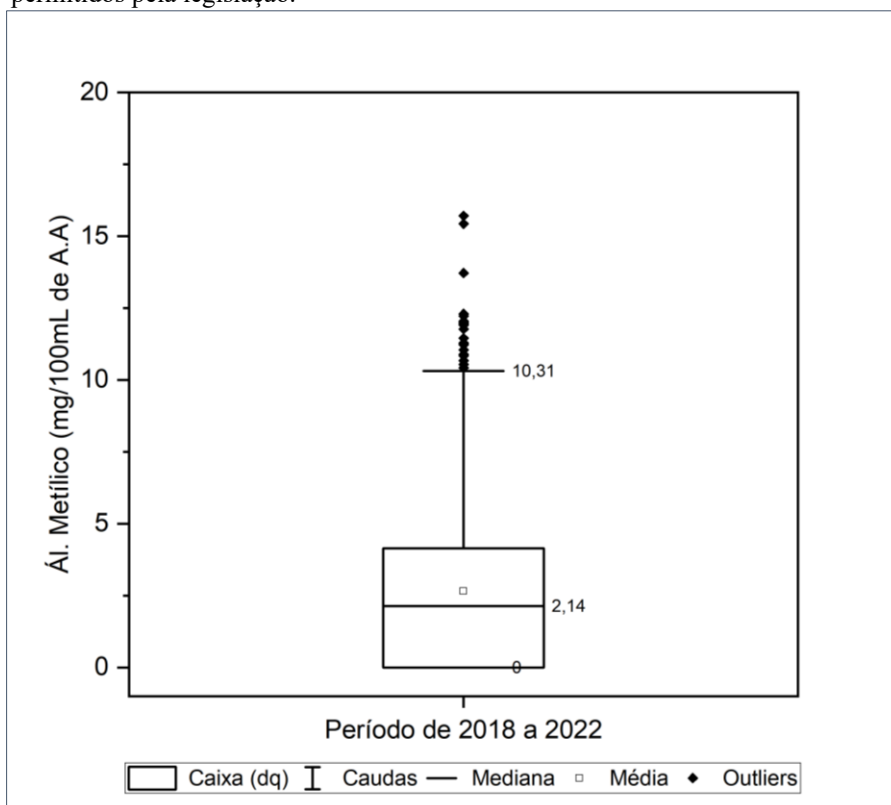
Dentre as pesquisas realizadas sobre as variações de concentração de congêneres, Bortoletto e Alcarde (2015), avaliaram 268 amostras de cachaça no período de 2011 a 2013, e constataram que 6,1% estavam fora dos limites estabelecidos pela legislação. Miranda *et. al.*, (2007), encontraram 8 amostras fora das conformidades de um total de 94 amostras analisadas. Já no presente estudo, das 750 amostras analisadas, apenas 27 não seguiram os padrões definidos pela legislação.

A formação excessiva dos congêneres voláteis pode ser controlada no uso de medidas preventivas durante o processo de destilação (Ratkovich et al., 2023).

1.10.8 Metanol

Todas as amostras avaliadas de forma geral apresentaram concentrações inferiores ao limite permitido para metanol (Figura 25). Conforme representado pela distribuição dos dados abaixo de 20 mg 100mL⁻¹ de A.A.

Figura 25-Boxplot geral das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação ao ál. metílico, com indicativos de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.

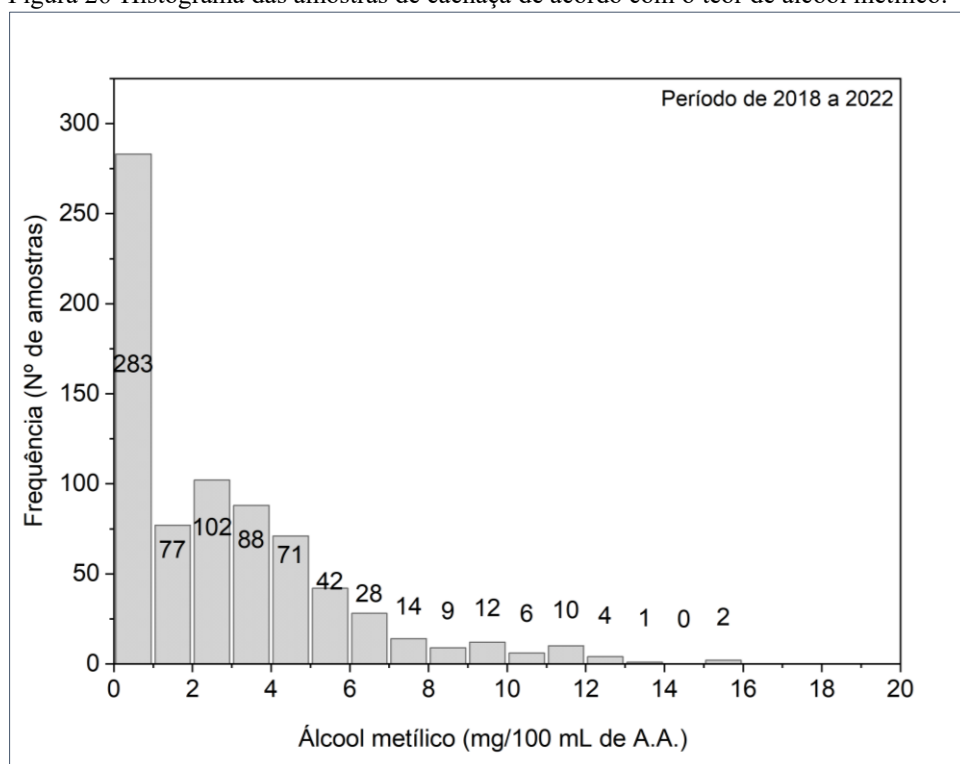


Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

As menores concentrações de metanol se situam abaixo do nível de 10 mg 100mL⁻¹ de A.A., como indicado pela caixa, que abrange 50% do total das amostras, e pela haste superior, representando 25% das amostras. A presença de *outliers* indica os teores mais extremos de metanol, que chegam a ultrapassar o nível de 15 mg 100mL⁻¹ de A.A.

O histograma (Figura 25) considera a descrição observada no boxplot analisado, quando apresenta as maiores frequências associadas aos menores intervalos de concentração (0 e 8 mg100mL⁻¹ de A.A.). Conforme ilustrado pela altura dos retângulos, que diminuem à medida que os níveis de metanol aumentam e se aproximam do máximo permitido.

Figura 26-Histograma das amostras de cachaça de acordo com o teor de álcool metílico.



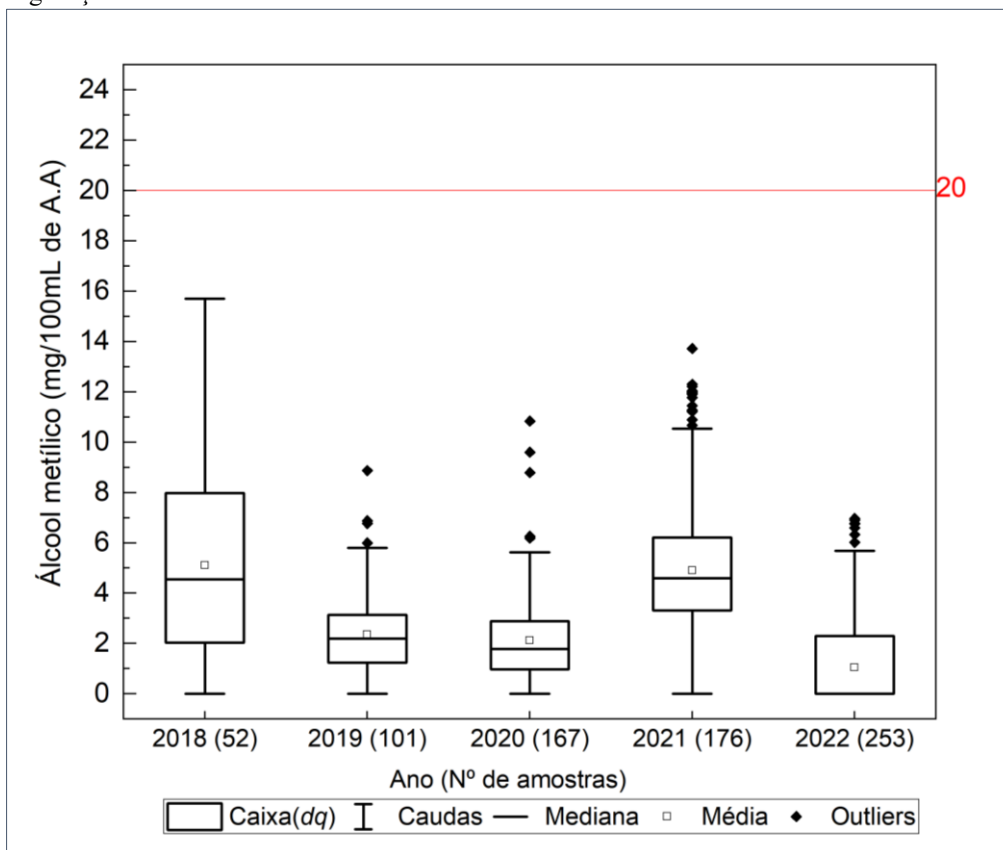
Fonte: Elaborado pela autora.

O intervalo compreendido entre 0 e 1,00 mg100mL⁻¹ de A.A. se destaca por apresentar a maior frequência, com 283 amostras. Essas observações indicam que os dados seguiram uma distribuição assimétrica à esquerda.

Na avaliação anual das amostras (Figura 27), os anos de 2018 e 2021 apresentaram maior variabilidade dos dados em comparação aos demais anos, sendo que, em 2018 o valor máximo de concentração foi de 15,7 mg100mL⁻¹ de A.A (Tabela 10). Os anos de 2019, 2020 e 2022 apresentaram menor variabilidade, sendo que em 2022 o valor máximo encontrado foi de 6,5 mg/100 mL de A.A., como indicado pelo *outlier* extremo no gráfico. Ainda em 2022 foram

detectados os menores níveis de metanol, próximos de 0 mg 100mL⁻¹ de A.A. Conferido pelo baixo valor da mediana ($m_d = 0$ mg100mL⁻¹ de A.A.) que representa a tendencia central da distribuição dos dados.

Figura 27-Boxplot anual das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação ao al. metílico, com indicativos de limite mínimo e máximo estabelecidos pela legislação.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

De 2021 para 2022, observa-se um súbito declínio nas concentrações de metanol, demonstrando que nesse último ano, as cachaças estiveram distantes de apresentar quaisquer riscos à saúde do consumidor.

Tabela 10: Análise descritiva do parâmetro de álcool metílico no período de 2018 a 2022.

Ano	N	$\bar{x} \pm s$	m_d	q_1	q_3	x_1	x_n	LI	LS
2018	52	5,1 $\pm$ 3,8	4,5	2,03	7,9	0	15,7	0	15,7
2019	101	2,4 $\pm$ 1,7	2,2	1,24	3,1	0	8,8	0	5,81
2020	167	2,1 $\pm$ 1,7	1,7	0,97	2,9	0	10,8	0	5,75
2021	176	4,9 $\pm$ 3,3	4,6	3,31	6,21	0	13,7	0	10,6
2022	253	1,0 $\pm$ 1,8	0	0	2,3	0	6,9	0	5,70

2018 a 2022	749	$2,6 \pm 2,9$	2,14	0	4,14	0	15,7	0	10,33
-------------	-----	---------------	------	---	------	---	------	---	-------

Fonte: Elaborado pela autora. Número de amostras (N) por ano, média ($\bar{x}$), mediana (m_d), primeiro quartil (q_1), terceiro quartil (q_3), ponto mínimo ($x_{(1)}$), ponto máximo ($x_{(n)}$), limite inferior (LI) e superior (LS).

Entre os vários estudos sobre a variações de concentração de metanol, Boscolo *et al.*, (2000), analisaram a concentração de 51 compostos voláteis (álcoois e ésteres) e identificaram um teor médio de $6 \text{ mg}100 \text{ mL}^{-1}$ de A.A. de metanol nas amostras de cachaça. Concluíram que esse teor é menor do que o encontrado em destilados de vinho e está muito abaixo do limite estabelecido para o contaminante. Souza *et al.*, (2009) ao avaliarem 30 marcas de cachaças comercializadas no estado do RJ, constataram que apenas uma ultrapassou o limite máximo, com teor de $28,9 \text{ mg}100 \text{ mL}^{-1}$ de A.A. Enquanto as demais amostras apresentaram concentrações inferiores a $10 \text{ mg}100 \text{ mL}^{-1}$ de A.A. No presente estudo, todas as amostras de cachaça se encontraram dentro dos padrões estabelecidos pela legislação.

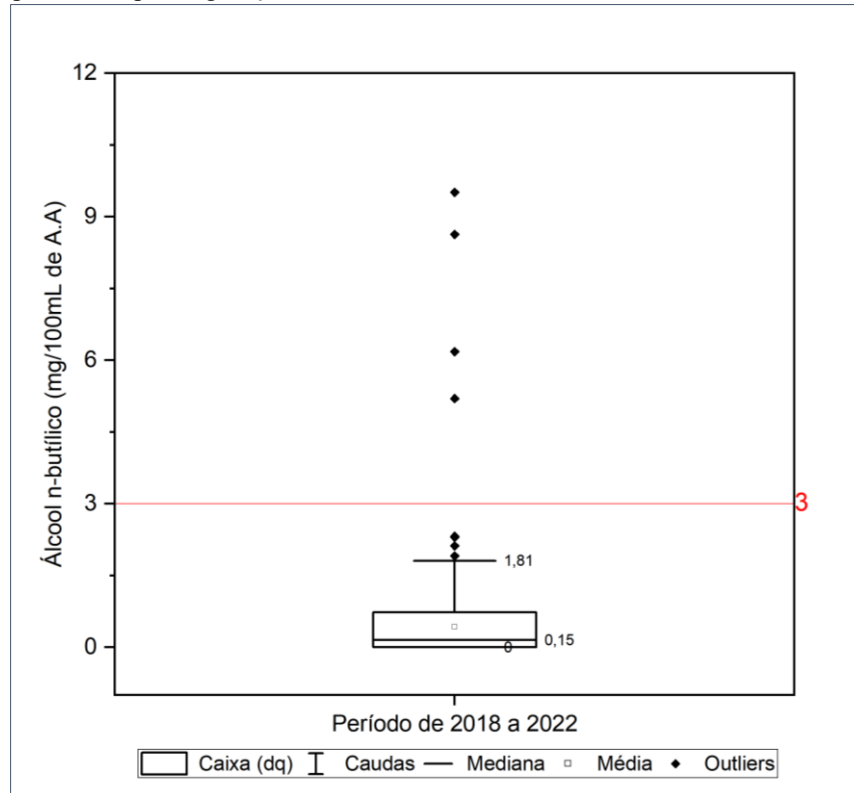
As baixas concentrações de metanol devem-se ao baixo teor de pectina presente na cana-de-açúcar, já que esse polissacarídeo é o responsável pela origem do contaminante na bebida (Bortoletto; Alcarde, 2015). Para reduzir a contaminação, recomenda-se uma filtração adequada do caldo, para retirada dos resíduos de bagacilhos, antes de seguir para o processo de fermentação (Silva *et al.*, 2020). Além disso, esses resíduos também podem se acumular nas paredes internas do alambique, mas uma limpeza eficaz ajuda a removê-los, diminuindo os teores do contaminante no destilado (Souza *et al.*, 2009). Na separação por frações, durante a destilação em alambique, a fração “cabeça” retém as maiores concentrações de metanol (Souza *et al.*, 2013). Devido à sua volatilidade, assim como o etanol, o metanol é recolhido logo nas primeiras porções do destilado. Mas, pode ser encontrado também em pequenas proporções na fração do “coração”, por ser em parte solúvel em água (Cardoso, 2013).

1.10.9 Álcoois n- butílico (1-butanol) e sec-butílico (2-butanol)

Os álcoois 1-butanol e 2-butanol são classificados como contaminantes na cachaça (Alcarde, 2017). O 1-butanol, por exemplo, é altamente tóxico (Cardoso, 2013) e possui um odor indesejável, caracterizado por um aroma penetrante, semelhante ao de “ovo podre” ou ranço (Souza *et al.*, 2013). Na avaliação geral do 1-butanol (Figura 28), observa-se que apenas 4 amostras excederam o limite permitido ($3 \text{ mg}100 \text{ mL}$ de A.A.), atingindo uma concentração máxima de $9,51 \text{ mg}100 \text{ mL}^{-1}$ de A.A., como indicado pelos *outliers* acima da linha do MAPA no gráfico.

As demais amostras exibiram concentrações bem abaixo do limite, como indicado pela posição da caixa, próxima de concentrações mínimas de $0 \text{ mg}100 \text{ mL}^{-1}$ de A.A. de 1-butanol.

Figura 28-Boxplot geral das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação ao n-butílico, com indicativos de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

Verifica-se que ao menos 50% do total de amostras apresentou concentrações em torno de $0,15 \text{ mg}100 \text{ mL}^{-1}$ de A.A. (Tabela 11), valor dado pela mediana, que mede a tendência central dos dados.

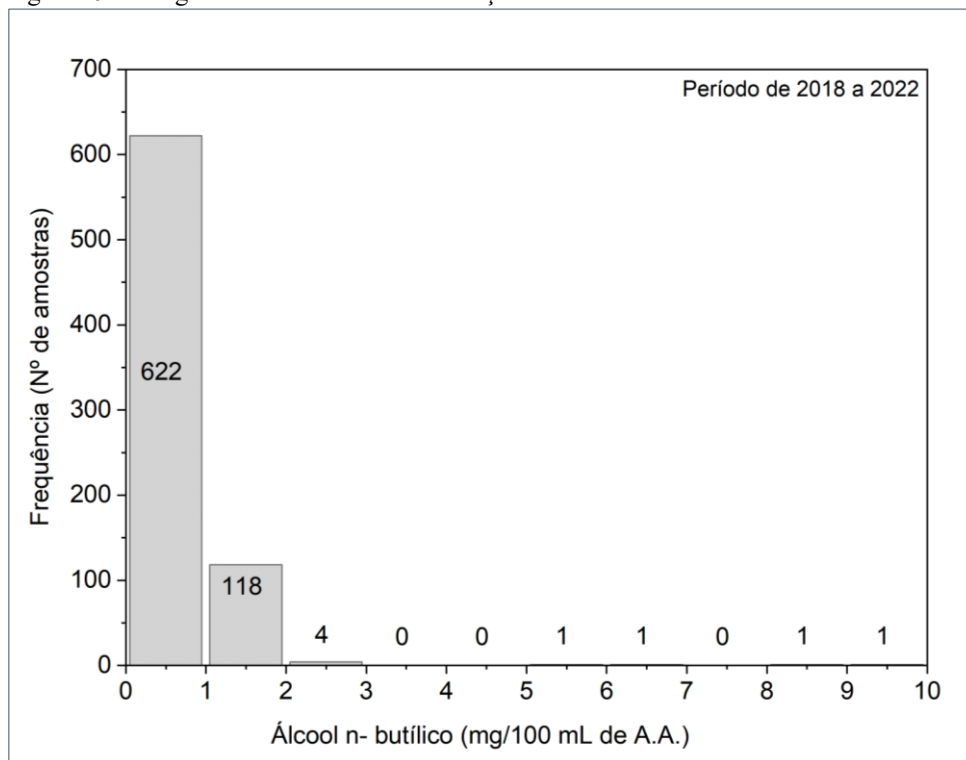
Tabela 11: Análise descritiva do parâmetro de n- butílico no período de 2018 a 2022

Ano	N	$\bar{x} \pm s$	m_d	q_1	q_3	x_1	x_n	LI	LS
2018	52	$0,70 \pm 0,45$	0,75	0,4	0,9	0	1,64	0	0,64
2019	101	$0,58 \pm 0,41$	0,45	0,3	0,7	0	2,32	0	1,32
2020	167	$0,28 \pm 0,32$	0,22	0	0,5	0	1,70	0	1,90
2021	175	$0,79 \pm 0,53$	0,97	0,2	1,2	0	2,32	0	2,32
2022	253	$0,15 \pm 0,97$	0	0	0	0	9,51	0	0,98
2018 a 2022	748	$0,42 \pm 0,71$	0,15	0	0,73	0	9,51	0	1,82

Fonte: Elaborado pelo autor. Número de amostras (N) por ano, média ($\bar{x}$), mediana (m_d), primeiro quartil (q_1), terceiro quartil (q_3), ponto mínimo ($x_{(1)}$), ponto máximo ($x_{(n)}$), limite inferior (LI) e superior (LS).

A Figura 29 traz em destaque uma alta frequência das amostras ($n = 622$) no intervalo de concentração de 0 a 1 mg100 mL⁻¹ de A.A., representando cerca de 83% do total de amostras dentro das conformidades.

Figura 29-Histograma das amostras de cachaça de acordo com o teor do álcool n-butílico.



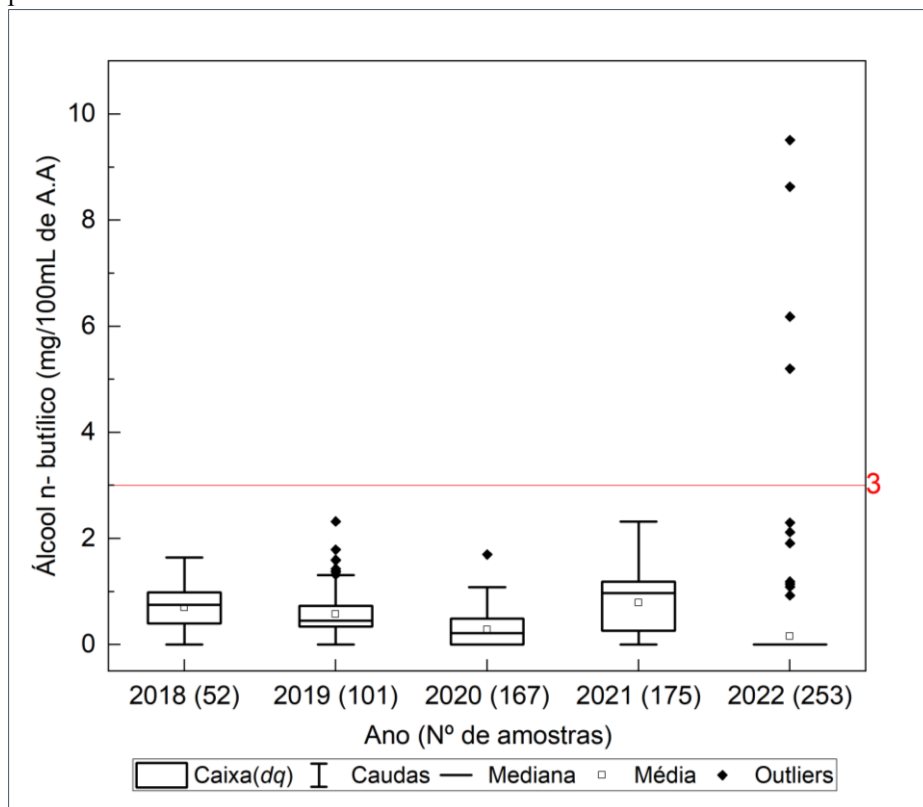
Fonte: Elaborado pela autora.

Foram identificadas 4 amostras próximas ao limite permitido, entre o intervalo de 2 a 3 mg100 mL⁻¹ de A.A. Enquanto outras 4 amostras se distribuíram acima do nível tolerável.

Ao longo do período de 2018 a 2022 (Figura 30), observa-se um predomínio de amostras com baixas concentrações de 1-butanol situando-se entre 0 e 2 mg100 mL⁻¹ de A.A.

Embora o ano de 2022 apresente 4 amostras acima do nível máximo, como indicam os outliers acima da linha do MAPA, verifica-se uma consistência de amostras com baixos níveis do álcool contaminante. Isso é indicado pelos q_3 , q_1 e m_d estarem sobrepostos no gráfico, todos com valores de 0 mg100 mL⁻¹ de A.A., isso justifica a ausência da caixa no gráfico, nesse ano.

Figura 30-Boxplot geral das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação ao n-butilíco, com indicadores de limite mínimo e máximo estabelecidos pelo MAPA.

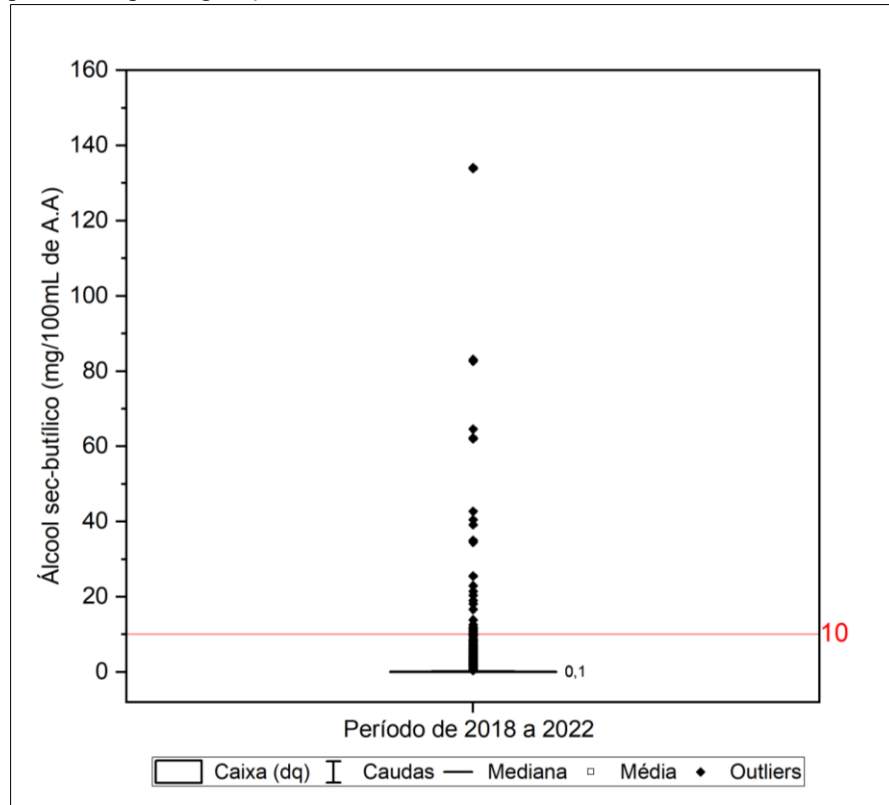


Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

Em relação ao 2-butanol (Figura 31), observa-se um comportamento distinto das amostras em comparação ao 1-butanol. Durante os cinco anos compreendidos neste estudo, foi identificada uma quantidade significativa de amostras que não seguiram as normas de qualidade. Em uma dessas amostras detectou-se um teor muito alto de 2-butanol, com valor de $134 \text{ mg}100 \text{ mL}^{-1}$ de A.A. (Tabela 12).

Entretanto, de forma geral, observa-se que a maioria das amostras apresentou concentrações mínimas de 2-butanol, sendo identificadas em níveis abaixo do limite de quantificação ($< \text{L.Q.}$). A mediana (m_d), o terceiro quartil (q_3) e o primeiro quartil (q_1) aparecem sobrepostos no gráfico e próximos à concentração de $0 \text{ mg}100 \text{ mL}^{-1}$ de A.A., indicando essa tendência.

Figura 31-Boxplot geral das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação ao sec-butilico, com indicadores de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

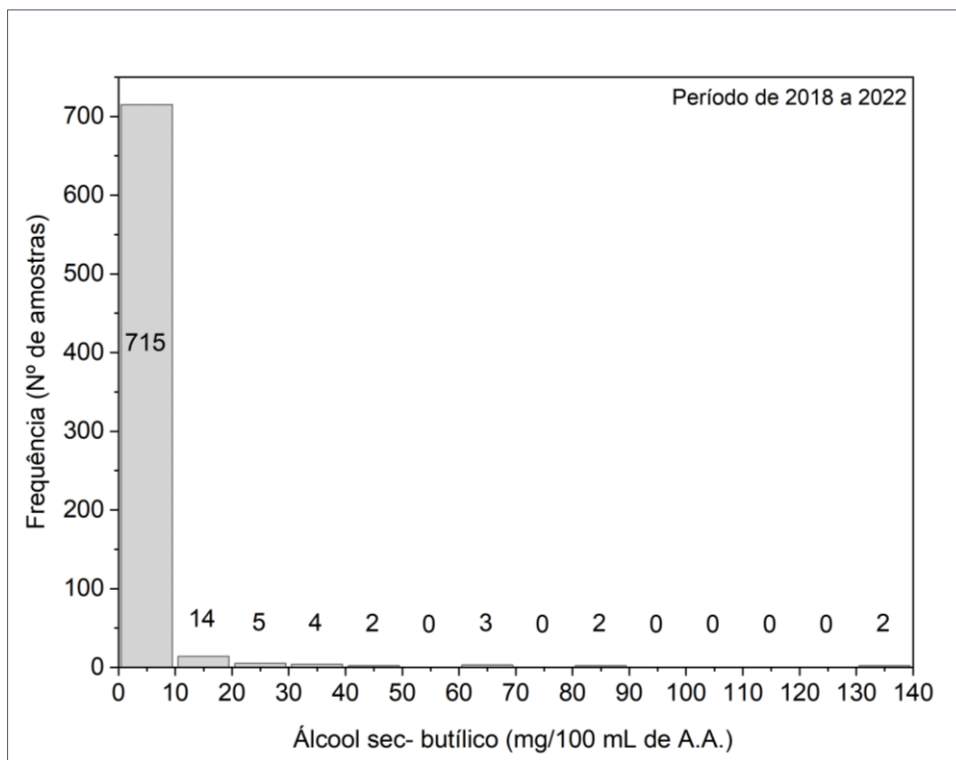
Tabela 12: Análise descritiva do parâmetro de sec-butilico no período de 2018 a 2022

Ano	N	$\bar{x} \pm s$	m_d	q_1	q_3	x_1	x_n	LI	LS
2018	52	$3,10 \pm 5,4$	0,30	0,30	4,40	0	22,9	0	10,3
2019	100	$5,40 \pm 22,1$	0	0	0	0	134,1	0	0,10
2020	167	$2,90 \pm 10,4$	0	0	0,6	0	82,6	0	1,30
2021	175	$1,20 \pm 2,3$	0	0	1,6	0	11,8	0	4,02
2022	253	$1,10 \pm 3,8$	0	0	0	0	35,0	0	0,01
2018 a 2022	747	$2,23 \pm 9,98$	0	0	0,1	0	134,1	0	0,25

Fonte: Elaborado pela autora. Número de amostras (N) por ano, média ($\bar{x}$), mediana (m_d), primeiro quartil (q_1), terceiro quartil (q_3), ponto mínimo ($x_{(1)}$), ponto máximo ($x_{(n)}$), limite inferior (LI) e superior (LS).

O histograma (Figura 32) ilustra uma alta frequência de amostras ($n = 715$) no intervalo entre 0 e 10 mg100 mL⁻¹ de A.A, representando cerca de 95,70% do total de amostras. Enquanto foram identificadas 32 amostras distribuídas acima desse intervalo, se apresentando fora dos padrões de qualidade da legislação.

Figura 32-Histograma das amostras de cachaça de acordo com o teor do álcool sec-butílico



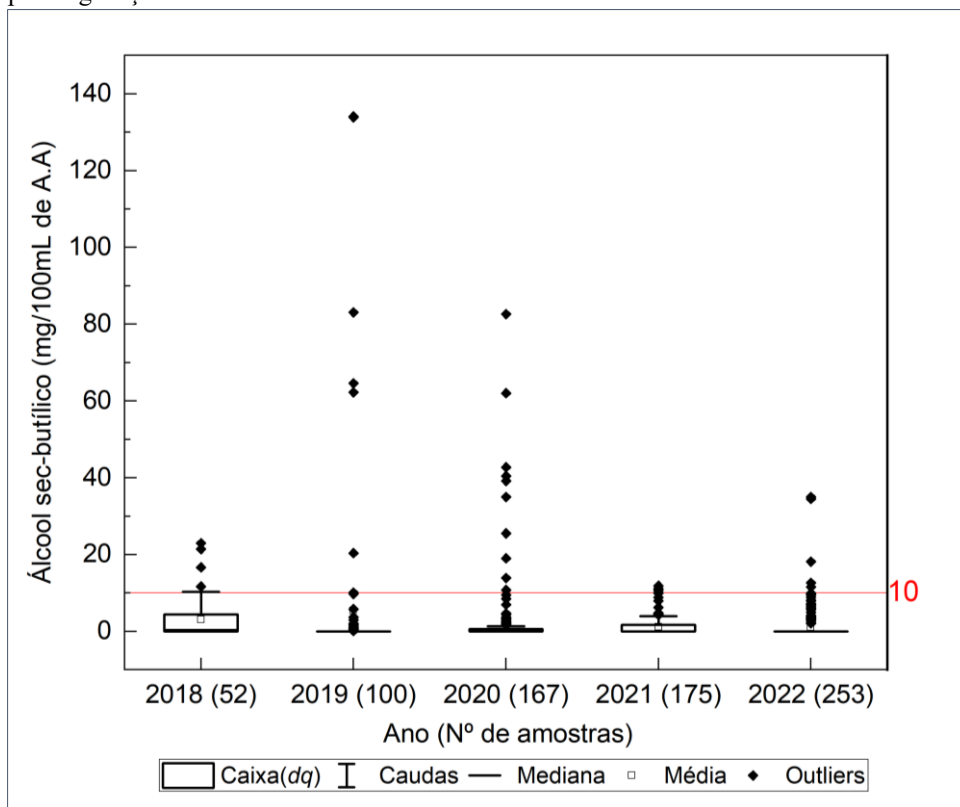
Fonte: Elaborado pela autora.

Em todos os anos avaliados as amostras apresentaram concentrações de 2-butanol acima do limite permitido, conforme indicado pelos outliers acima da linha do MAPA (Figura 33).

Em 2019 e 2020, foram identificadas concentrações muito elevadas, atingindo valores máximos de 134 mg100 mL⁻¹ de A.A e de 82,6 mg100 mL⁻¹ de A.A. (Tabela 12), respectivamente. Embora algumas das amostras tenham excedido o limite máximo permitido, verifica-se em 2019, 2020 e 2022 os níveis de 2-butanol estiveram abaixo do limite de quantificação (< LQ). Pode-se dizer que apesar de algumas inconformidades, as amostras de cachaça demonstraram consistência em apresentar baixas concentrações do contaminante ao longo dos anos.

Com o intuito de avaliar a variação de concentração de 1-butanol e 2-butanol, várias pesquisas têm sido levantadas. Como o trabalho de Alcarde e Bortoletto (2015), em que avaliaram 268 amostras de cachaça no período de 2011 a 2013, e constataram 3 amostras fora das conformidades para o 1-butanol e 5 amostras acima do limite permitido para o 2- butanol. Enquanto Mendes Filho *et al*, (2016) avaliaram 13 amostras de aguardentes artesanais da região do Maranhão, e identificaram 3 amostras acima do permitido para 1-butanol e 5 amostras acima do limite máximo para 2- butanol, correspondendo a 38% do total de amostras analisadas

Figura 33-Boxplot anual das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação ao sec-butílico, com indicadores de limite mínimo e máximo estabelecidos pela legislação.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

Já no presente trabalho, das 750 amostras, foram identificadas 4 amostras acima do limite permitido para o 1-butanol, enquanto para o 2-butanol foram identificadas 32 amostras acima do teor máximo estabelecido.

A principal causa da presença desses compostos indesejáveis é a contaminação bacteriana durante o processo de produção da cachaça (Zacaroni *et al.*, 2011; Bortoletto e Alcarde, 2015). Porém, existe meios de se reduzir essa contaminação, evitando o armazenamento da cana-de-açúcar próximo a estábulos e locais de ordenha (Souza *et al.*, 2009; Souza *et al.*, 2013) onde provavelmente se proliferam as bactérias do tipo acetobutílicas. A separação cuidadosa da fração “cabeça” também contribui para a redução de 1-butanol na bebida (Serafim; Lanças, 2019).

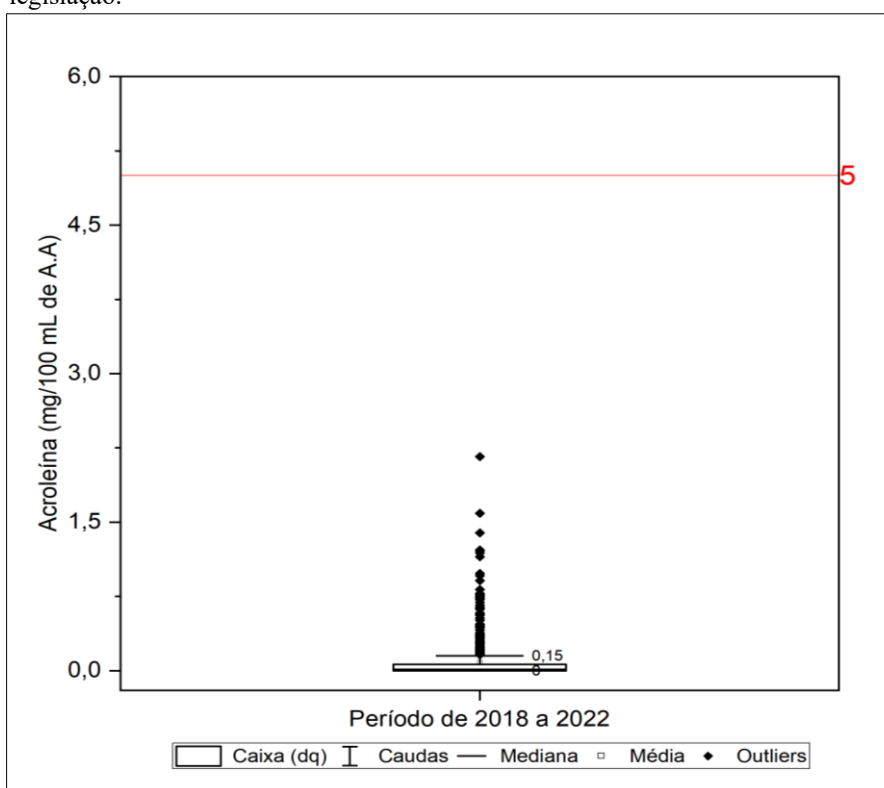
1.10.10 Acroleína

Sua presença é indesejável em alimentos e bebidas, principalmente por suas características tóxicas e mutagênicas, que causam irritação ao sistema respiratório de animais e humanos (Zacaroni *et al.*, 2011). Mediante a esses aspectos, a acroleína é considerada um

contaminante pela legislação, devendo ter uma concentração máxima de 5 mg100 mL⁻¹ de A.A. na cachaça e aguardente de cana.

Na avaliação geral das amostras (Figura 34), observa-se uma distribuição atípica dos dados, caracterizada por uma significativa quantidade de outliers. Não há caixa e nem hastes visíveis, indicando que as medidas de posição (mediana e média) e de dispersão (primeiro e terceiro quartil) estão muito próximos entre si, concentrando a maioria dos valores em um ponto específico.

Figura 34-Boxplot geral das amostras de cachaça analisadas no período 2018 a 2022, em relação à acroleína, com indicativos de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

A partir dessa observação pode-se inferir que durante os cinco anos (2018 a 2022) a maioria das amostras apresentaram baixas concentrações de acroleína, com valores próximos de 0 mg100 mL⁻¹ de A.A., inclusive com a mediana no valor de 0,013 mg100 mL⁻¹ de A.A. (Tabela 13). O maior valor de concentração identificado foi de 2,16 mg100 mL⁻¹ de A.A., conforme indicado pelo outlier mais extremo no gráfico. Sendo assim, todas as amostras avaliadas seguem os padrões de qualidade estabelecidos pela legislação.

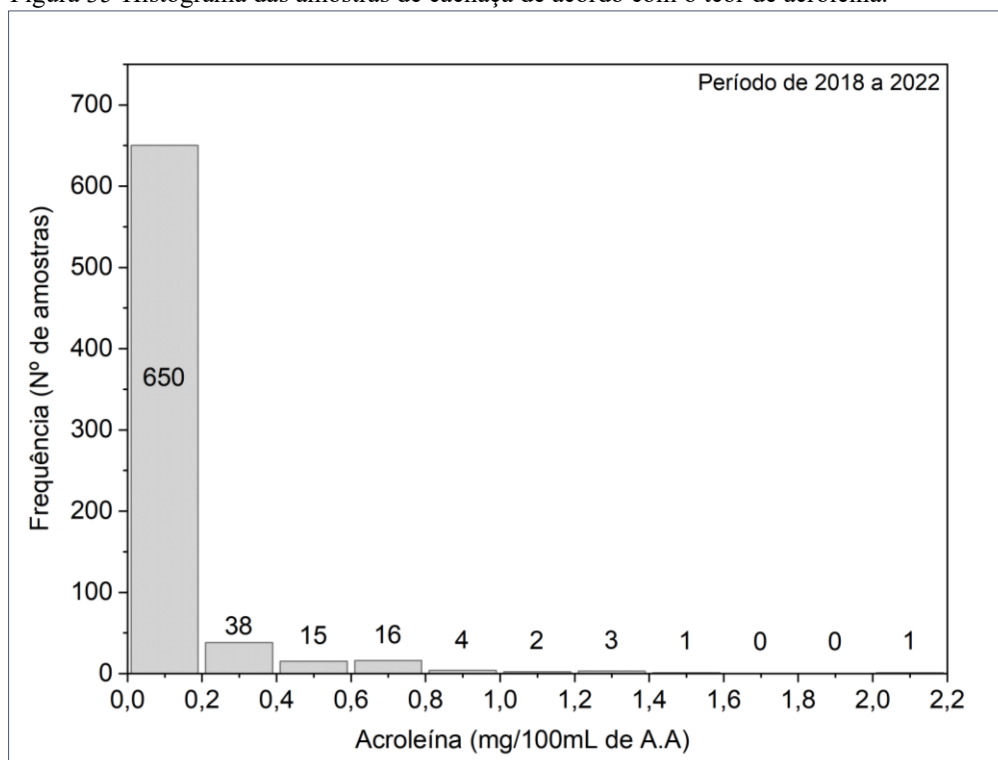
Tabela 13: Análise descritiva do parâmetro de acroleína no período de 2018 a 2022

Ano	N	$\bar{x} \pm s$	m_d	q_1	q_3	x_1	x_n	LI	LS
2018	52	$0,2 \pm 5,3$	0,10	0	0,37	0	2,16	0	0,98
2019	101	$0,1 \pm 22,1$	0	0	0,11	0	0,7	0	0,27
2020	167	$0,0 \pm 10,4$	0	0	0,12	0	1,4	0	0,13
2021	160	$0,1 \pm 2,3$	0	0	0,09	0	1,2	0	0,25
2022	250	$0,0 \pm 3,8$	0	0	0,08	0	1,6	0	0,08
2018 a 2022	730	$0,08 \pm 0,2$	0,013	0	0,06	0	2,16	0	0,15

Fonte: Elaborado pela autora. Número de amostras (N) por ano, média ($\bar{x}$), mediana (m_d), primeiro quartil (q_1), terceiro quartil (q_3), ponto mínimo ($x_{(1)}$), ponto máximo ($x_{(n)}$), limite inferior (LI) e superior (LS).

O histograma (Figura 35) confirma o exposto pelo boxplot, demonstrando que a maioria das amostras se concentra em baixos níveis de acroleína. Quando se observa uma maior frequência das amostras ($n = 650$) no intervalo entre 0 e 0,2 mg100 mL⁻¹ de A.A., correspondendo a aproximadamente 89% do total de amostras, dentro das conformidades.

Figura 35-Histograma das amostras de cachaça de acordo com o teor de acroleína.



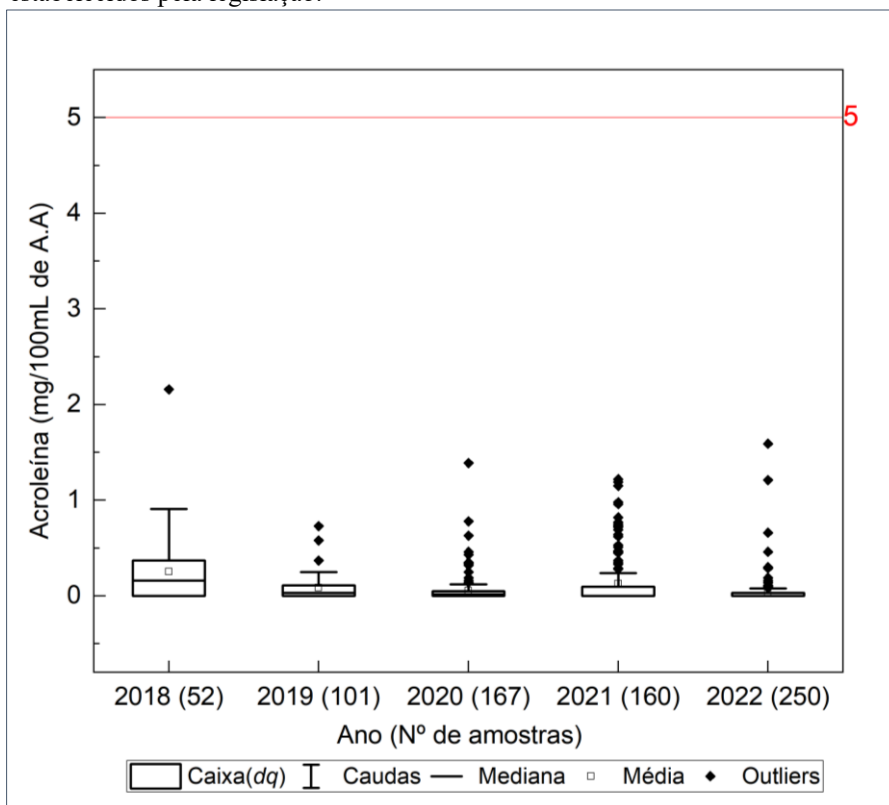
Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 36 observa-se baixas concentrações de acroleína em todo o período analisado, com valores próximos de 0 mg100 mL⁻¹ de A.A. Isso é evidenciado pelo tamanho estreito das caixas e localizadas na parte inferior do gráfico. Em 2018 verifica-se uma ligeira variabilidade

dos dados, com o valor máximo de $2,16 \text{ mg}100 \text{ mL}^{-1}$ de A.A. de acroleína. Enquanto em anos posteriores observa-se menores variações no teor de acroleína, como indicado pelas caixas estreitas e bem próximas à concentração de $0 \text{ mg} 100\text{mL}^{-1}$ de A.A. Apesar da presença dos *outliers*, esse resultado demonstra que as bebidas podem ser comercializadas sem oferecer riscos à saúde do consumidor.

Entre os estudos realizados para avaliar o teor de acroleína nas cachaças comercializadas, destaca-se o trabalho de Zacaroni *et al.*, (2011), que avaliaram 12 amostras de aguardente de cana da região sul de MG, e identificaram apenas 1 amostra com nível de acroleína ($7,2 \text{ mg}100 \text{ mL}^{-1}$ de A.A.) acima do limite permitido. Masson *et al.*, (2012), das 71 amostras destiladas por alambiques de pequeno e médio porte, da região de MG, 7 amostras (9,85%) do total analisado, estiveram fora dos conformes estabelecidos. Já no presente estudo, constatou-se que todas as amostras estavam em conformidade com os padrões estabelecidos.

Figura 36-Boxplot anual das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação à acroleína, com indicativos de limite mínimo e máximo estabelecidos pela legislação.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

Para reduzir os teores de acroleína na cachaça, é recomendável realizar uma boa assepsia nas dornas de fermentação, isso pode evitar a contaminação do mosto por *lactobacilos*, que na

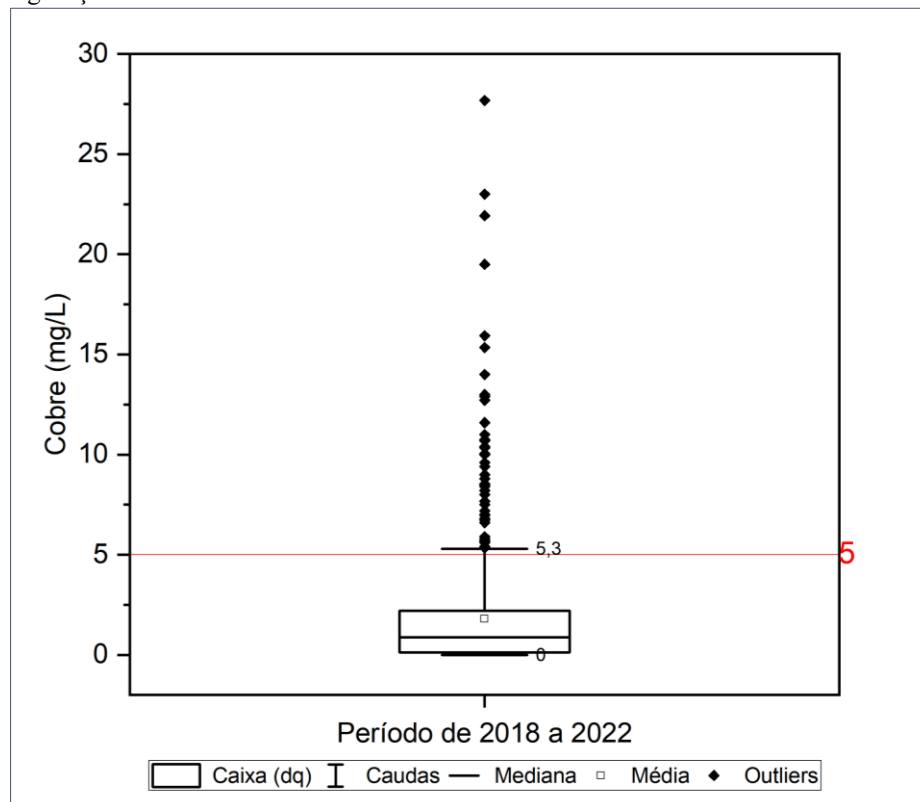
sua proliferação podem gerar a acroleína (Lima *et al.*, 2022).

1.10.11 Cobre

O cobre é um dos metais essenciais para o organismo em concentrações muito específicas, além dessas concentrações, a presença desse metal torna-se prejudicial à saúde (Ferreira *et al.*, 2020). Sua presença em níveis elevados nos destilados é altamente indesejável (Lima Neto *et al.*, 1994) pois pode se converter em malefícios, na geração de doenças como epilepsia, melanoma e artrite reumatoide (Zacaroni *et al.*, 2015). A doença de Wilson é uma das doenças mais graves desenvolvida pelo excesso de cobre no organismo. Ela afeta o fígado e compromete seu funcionamento, podendo ser fatal se não tratada (Rocha *et al.*, 2008). Para um maior controle desse metal em bebidas destiladas como a cachaça e aguardente de cana, a legislação estabeleceu um valor máximo de 5 mgL^{-1} nos produtos.

Na avaliação geral das amostras (Figura 37), observa-se que uma parte delas excedeu o limite estabelecido pela legislação. Sendo confirmado pela presença de um número expressivo de *outliers* situados acima da linha do MAPA e da haste superior do boxplot.

Figura 37-Boxplot geral de amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação ao cobre, com indicativos de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

O maior valor obtido de concentração foi de $27,6 \text{ mgL}^{-1}$ (Tabela 14), como indicado pelo outlier mais extremo. Esse valor é significativamente elevado, apresentando-se muito distante das normalidades.

Tabela 14: Análise descritiva do parâmetro de cobre no período de 2018 a 2022

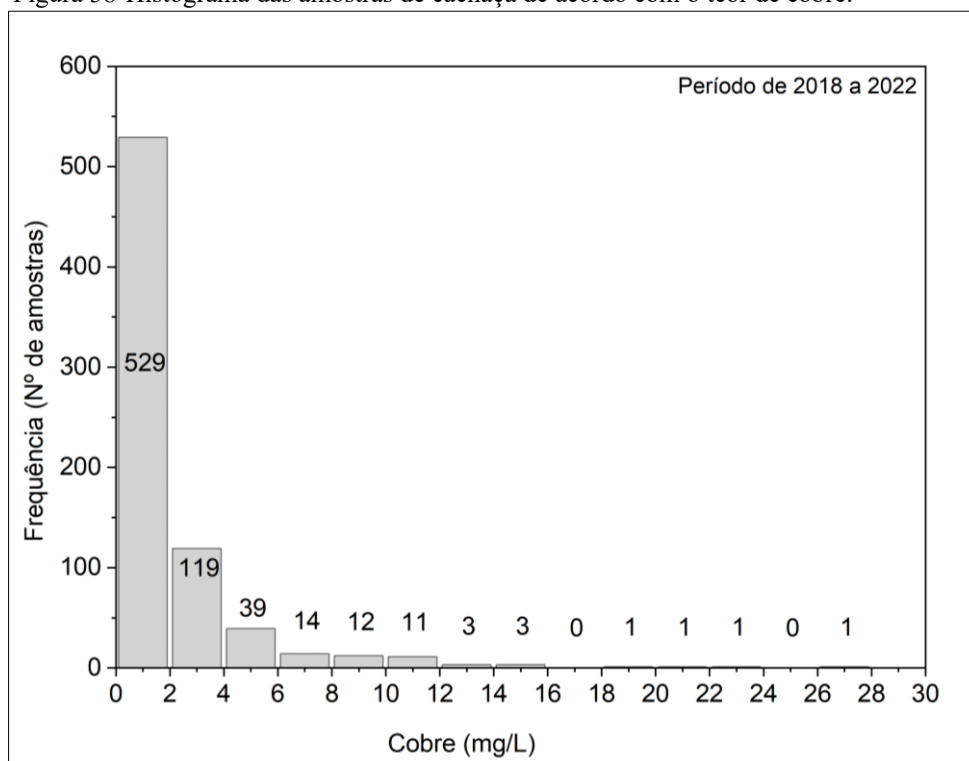
Ano	N	$\bar{x} \pm s$	m_d	q_1	q_3	x_1	x_n	LI	LS
2018	52	$1,9 \pm 4,6$	0,7	0	1,80	0	27,7	0	12,5
2019	101	$0,7 \pm 2,2$	0,0	0,05	1,01	0	21,9	0	2,40
2020	166	$1,2 \pm 1,9$	0,3	0,05	1,82	0	11,6	0	5,10
2021	169	$2,0 \pm 3,2$	1,1	0,30	2,40	0	23,0	0	5,36
2022	247	$2,4 \pm 2,8$	1,4	0,37	3,31	0	14,0	0	7,60
2018 a 2022	735	$1,8 \pm 2,8$	0,87	0,13	2,20	0	27,6	0	5,32

Fonte: Elaborado pela autora. Número de amostras (N) por ano, média ($\bar{x}$), mediana (m_d), primeiro quartil (q_1), terceiro quartil (q_3), ponto mínimo ($x_{(1)}$), ponto máximo ($x_{(n)}$), limite inferior (LI) e superior (LS).

No entanto, observando-se em específico a posição da caixa e da haste superior no boxplot, que representam, respectivamente, os 50% centrais das amostras e os 25% superiores, pode-se afirmar que a maioria das amostras apresentou concentrações de cobre relativamente baixas e dentro dos conformes da legislação. A mediana, com valor de $0,87 \text{ mgL}^{-1}$, confirma essa observação.

O histograma (Figura 38) confirma a descrição dada pelo boxplot, na ilustração de uma alta frequência de amostras ($n = 529$ amostras) no intervalo de 0 a 2 mgL^{-1} . Essa quantidade de amostras corresponde a aproximadamente 72% do total analisado, dentro dos padrões de qualidade. Fora das conformidades, foram identificadas 63 amostras de cachaça, com concentrações acima de 5 mgL^{-1} de cobre.

Figura 38-Histograma das amostras de cachaça de acordo com o teor de cobre.

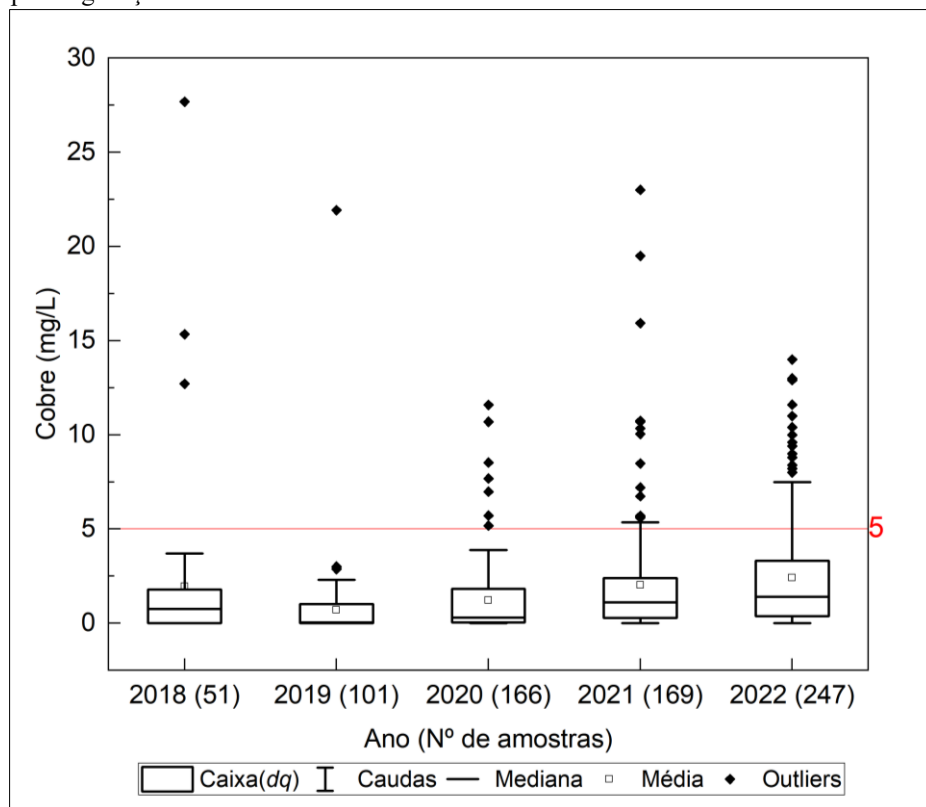


Fonte: Elaborado pela autora.

Em relação a avaliação anual (Figura 39), verifica-se que em todos os anos pelo menos algumas das amostras excederam o limite permitido para o teor de cobre, especialmente nos últimos três anos, em que o desvio das conformidades é mais acentuado. Isso é evidenciado pelo maior número de *outliers* identificados nesse período. Nesses três últimos anos, observa-se uma variação crescente nos níveis de cobre, comprovada pelo aumento no tamanho das caixas e no comprimento das hastes superiores. Os valores do terceiro quartil confirmam essa observação, os quais foram de: $q_3 = 1,82 \text{ mgL}^{-1}$ em 2020; $q_3 = 2,40 \text{ mgL}^{-1}$ em 2021 e $q_3 = 3,31 \text{ mgL}^{-1}$ em 2022.

Entre os diversos estudos sobre o teor de cobre presente nas cachaças comercializadas no país Zacaroni *et al.*, (2011) analisou 12 amostras de aguardente de cana coletadas da região sul de Minas Gerais e somente 2 delas apresentaram valores acima do permitido. Já no trabalho de Masson *et al.*, (2012), das 71 amostras coletadas de alambiques de pequeno e médio porte, da região de MG, 21% se apresentaram fora dos padrões de qualidade exigidos pela legislação. França *et al.*, (2011) avaliou 8 amostras de cachaça de alambique coletadas do município de Passos (MG) e identificaram 6 amostras acima do limite máximo para o parâmetro cobre.

Figura 39- Boxplot anual das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação ao cobre, com indicativos de limite mínimo e máximo estabelecidos pela legislação.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

Corassa e Nardi (2023) em estudos recentes, avaliaram 5 amostras de cachaça comercializadas na região de Itapira-SP, e constataram que uma delas esteve acima do limite permitido, com concentração de $9,5 \text{ mgL}^{-1}$, quase o dobro do valor máximo tolerado. No presente trabalho, foram identificadas 63 amostras fora das conformidades, correspondendo a 8,6% do total de amostras avaliadas.

A contaminação da cachaça pelo metal ocorre principalmente através da solubilização do carbonato básico de cobre, o “azinhavre”, durante a destilação em alambiques de cobre. Em que os íons de cobre são transportados ao destilado (Nascimento *et al.*, 1998). Uma medida preventiva para evitar a contaminação é realizar uma limpeza adequada do alambique, baseada numa pré-destilação com solução de água e suco de limão na proporção de 5:100 L. Esse processo seria eficiente na remoção do azinhavre das paredes internas do alambique, bem como do interior da serpentina, onde os vapores hidroalcoólicos se condensam durante a destilação (Garbin *et al.*, 2005). Ao longo do tempo, também foram investigados materiais que pudessem reduzir a presença do metal na bebida, entre eles o carvão ativado foi sugerido para adsorver o cobre. Porém, a desvantagem é que o carvão ativado não remove apenas o cobre, mas também

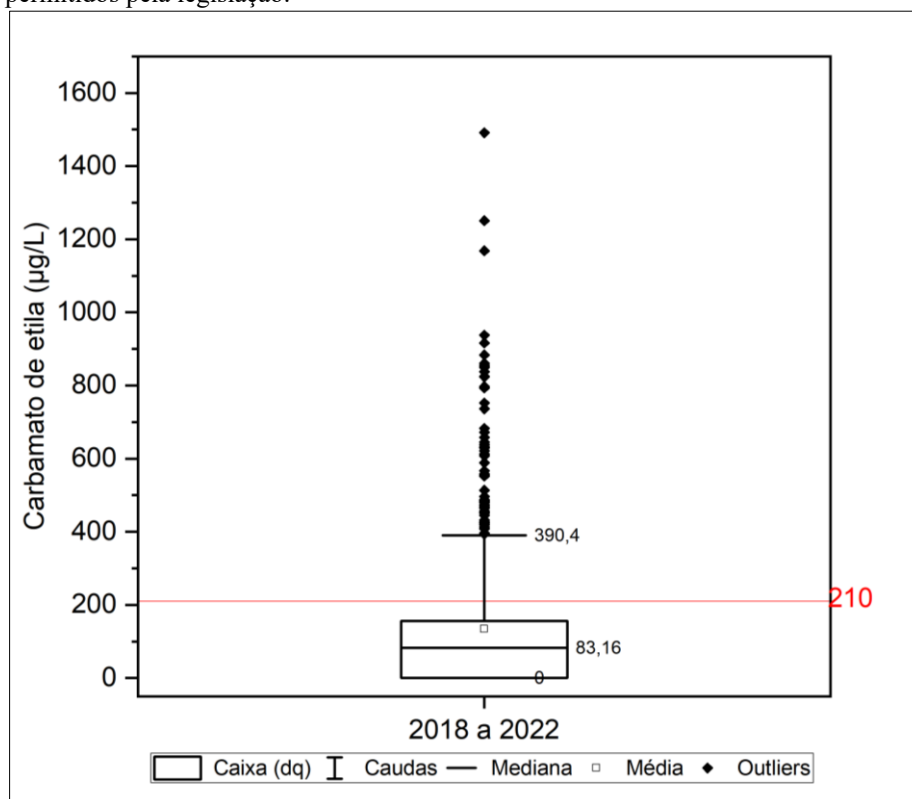
outros compostos que contribuem no sabor e aroma do destilado (Rocha *et al.*, 2008). Segundo Neves *et al.*, (2007), o tratamento do destilado com carbonatos sólidos de cálcio (CaCO_3) e de magnésio (MgCO_3) é um processo eficiente para reduzir o excesso de cobre, pois atuam como trocadores de cátions, capazes de remover a maioria dos íons de cobre presentes na cachaça.

1.10.12 Carbamato de etila

O carbamato de etila é um composto que oferece grandes riscos à saúde pública por ser potencialmente carcinogênico (Galinaro *et al.*, 2015). Em meio a constantes alertas da comunidade científica, somente em 2005 o governo brasileiro, através do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, estabeleceu o limite máximo de carbamato de etila, na concentração de $150 \mu\text{gL}^{-1}$ (Andrade Sobrinho *et al.*, 2009). Posteriormente em agosto de 2014, a legislação alterou esse limite para $210 \mu\text{gL}^{-1}$ (BRASIL, 2005).

Na Figura 40, observa-se que algumas das amostras ultrapassaram o limite de concentração tolerável para o composto. Conforme indicado pela haste superior que supera a linha limite do MAPA e pela presença significativa de outliers acima da haste no gráfico.

Figura 40-Boxplot geral das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação ao carbamato de etila, com indicativos de limite mínimo e máximo permitidos pela legislação.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

O *outlier* mais extremo aponta um valor máximo de carbamato de etila no valor de 1.491 μgL^{-1} , um valor muito acima do permitido pela legislação. Apesar de serem identificadas concentrações acima do limite tolerável, a maioria das amostras apresentou níveis moderados de carbamato, dentro das normas de qualidade. A caixa, delimitada pelo intervalo interquartil e abrangendo 50% das amostras centrais, confirma essa observação, com a variação entre 0 e 156 μgL^{-1} (Tabela 15). O primeiro quartil não está visível no gráfico, mas indica que 25% das amostras apresentam teores próximos de 0 μgL^{-1} .

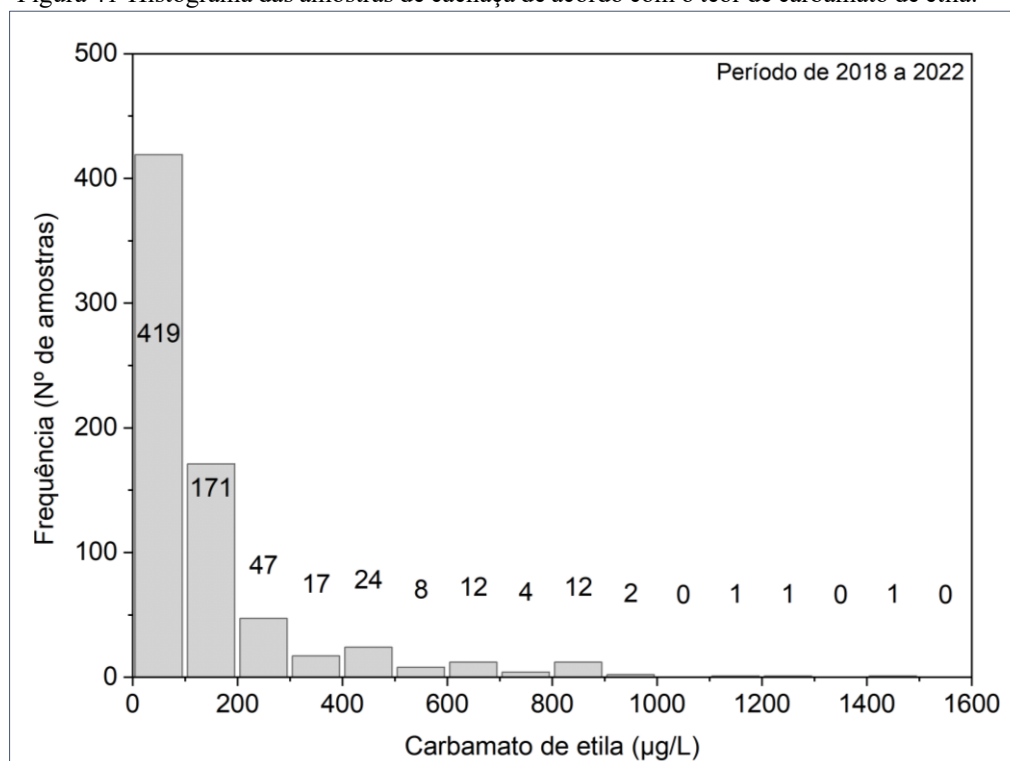
Tabela 15: Análise descritiva do parâmetro de carbamato de etila no período de 2018 a 2022

Ano	N	$\bar{x} \pm s$	m_d	q_1	q_3	x_1	x_n	LI	LS
2018	49	84,2 $\pm$ 112,3	49,7	0	138,8	0	557,4	0	355,1
2019	101	138,0 $\pm$ 176,3	95,9	0	161,6	0	937,6	0	410,6
2020	167	129,4 $\pm$ 145,8	89,0	66,2	156,3	0	854,7	0	285,3
2021	155	151,1 $\pm$ 245,9	69,9	0	156,3	0	1491,1	0	400,1
2022	247	134,4 $\pm$ 202,2	81,8	0	164,2	0	883,4	0	402,2
2018 a 2022	719	133,9 $\pm$ 193,2	83,2	0	156,3	0	1491,1	0	390,8

Fonte: Elaborado pela autora. Número de amostras (N) por ano, média ($\bar{x}$), mediana (m_d), primeiro quartil (q_1), terceiro quartil (q_3), ponto mínimo ($x_{(1)}$), ponto máximo ($x_{(n)}$), limite inferior (LI) e superior (LS).

A Figura 21 apresenta uma distribuição assimétrica dos dados, em que as maiores frequências se apresentam à esquerda do gráfico, no intervalo entre 0 e 200 μgL^{-1} . A soma dessas frequências totaliza em 590 amostras, correspondendo a aproximadamente 82% do total avaliado. Esse resultado indica que a maioria das amostras seguiu os padrões de qualidade, enquanto 109 amostras esteve fora da conformidade.

Figura 41-Histograma das amostras de cachaça de acordo com o teor de carbamato de etila.



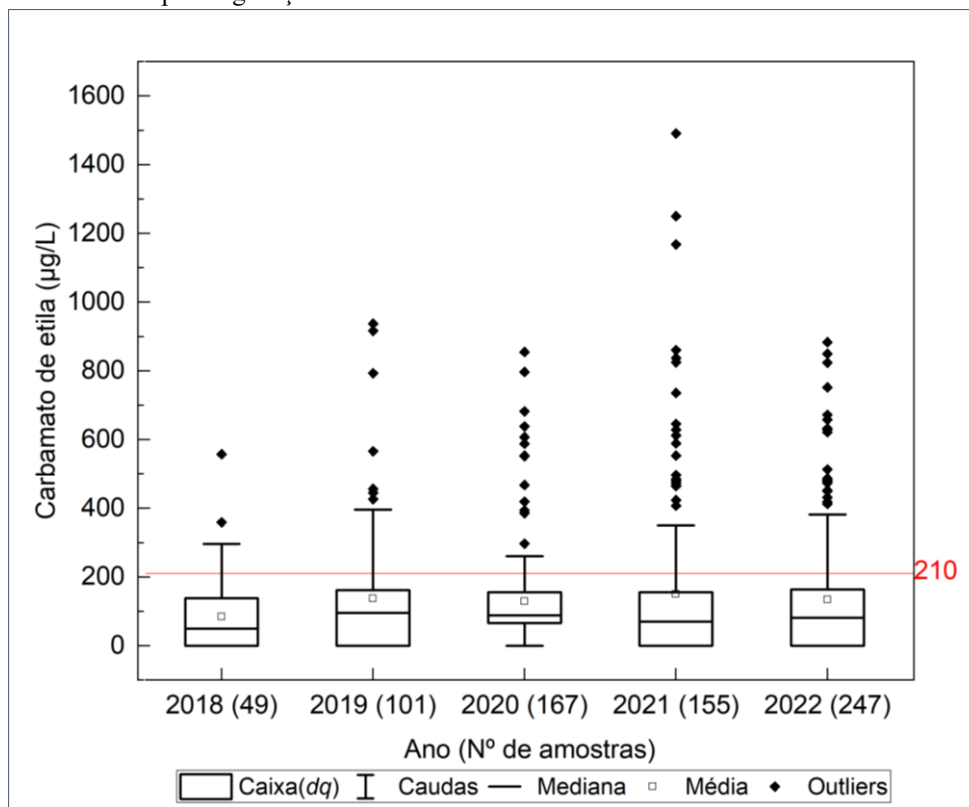
Fonte: Elaborado pela autora.

Em relação à avaliação anual das amostras (Figura 42), observa-se que em todos os anos houve um predomínio de amostras acima do limite estabelecido pela legislação. Conforme indicado pelas hastes superiores, que superam a linha do MAPA, e na presença de outliers no gráfico. Por outro lado, verifica-se que as menores concentrações de carbamato se concentram abaixo do limite permitido, representado pelas caixas e haste inferior no gráfico.

Entre 2018 e 2020, ocorre um ligeiro aumento nas concentrações, seguido por uma leve diminuição em 2020. A partir de 2020 em diante, as concentrações voltam a aumentar de forma gradual, permanecendo até 2022. Essa observação se confirma pela variação na altura das hastes superiores e dos outliers. No ano de 2021 foi identificada a maior concentração entre as amostras, com valor de $1491,1 \mu\text{g/L}^{-1}$.

Apesar dessas observações, pode-se dizer que houve uma consistência nas amostras que se enquadraram nas normas de qualidade, com a maior parte delas distribuídas abaixo do teor máximo de carbamato. Contudo, é extremamente importante analisar periodicamente as concentrações de carbamato de etila em destilados e investigar as causas do seu aumento nas bebidas.

Figura 42-Boxplot anual das amostras de cachaça analisadas no período de 2018 a 2022, em relação ao carbamato de etila, com indicativos de limite mínimo e máximo estabelecidos pela legislação.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

Chreem *et al.*, (2015) avaliaram 120 marcas de cachaça comercializadas nas regiões norte, sul, centro e oeste da cidade do RJ, e encontraram 56 amostras (47%) acima do limite máximo, enquanto no trabalho de Viana *et al.*, (2020), das 27 amostras coletadas, produzidas e comercializadas na região da Bahia, constataram que 20 amostras estavam fora das conformidades, acima do limite tolerado, com valores de concentração que variaram de $217,8 \pm 17,8 \mu\text{g/L}$ a $570,9 \pm 0,5 \mu\text{g/L}$. Já no presente estudo, do total de amostras de cachaça, 109 esteve fora dos padrões de qualidade definidos pelo MAPA.

A presença de carbamato de etila na cachaça se deve a precursores disponíveis na matéria-prima, como ureia, fosfato de carbamila e cianeto. Entre eles, o íon cianeto, como mencionado anteriormente, destaca-se como um importante precursor na formação de carbamato, na presença de íons cobre (Andrade-Sobrinho *et al.*, 2002).

Andrade Sobrinho *et al.*, (2009), em estudos comparativos entre a destilação da cachaça em alambique de cobre e em coluna, constatou-se que as amostras destiladas em alambique apresentaram concentrações de carbamato menores que o limite de quantificação ($< \text{LQ}$) e 150

$\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto aquelas destiladas em coluna apresentaram concentrações entre $150 \mu\text{g L}^{-1}$ e $400 \mu\text{g L}^{-1}$, isto é, um teor maior em comparação ao alambique. Essa diferença se deve ao fato de que o destilado em alambique é separado em três frações, e a maior concentração de carbamato é encontrada na fração “cabeça”, já que o carbamato tem maior solubilidade em etanol ($1,2 \text{ g L}^{-1}$) do que em água ($0,10 \text{ g L}^{-1}$). Por isso, uma separação adequada da fração “cabeça” pode evitar a presença do contaminante na fração “coração”, que é a porção principal destinada ao consumo. Em seus estudos, Park *et al.*, (2009) utilizaram o carvão ativado como elemento filtrante na redução de carbamato, que removeu cerca de 40% do composto nos primeiros 4 minutos sob agitação contínua. Mas, constatou-se que esse processo de baixa especificidade, poderia afetar o sabor da cachaça.

1.11 Análise da prática de envelhecimento na composição química da cachaça

1.11.1 Análise estatística comparativa dos tipos de cachaça (branca e envelhecida)

Na análise de distribuição dos dados em gráficos de boxplot e histograma, a presença de *outliers*; a não sobreposição da média e mediana e as diferenças no tamanho das hastes inferior e superior, bem como, a ausência por vezes do formato Gaussiano (curva em forma de sino) nos histogramas, demonstraram que os dados não pareciam seguir uma distribuição normal. Com o intuito de comprovar estatisticamente essa observação, foi utilizado o teste de normalidade de Shapiro-Wilk, por ser mais eficiente em diferentes distribuições e tamanhos de amostras ($n > 100$) em relação a outros testes. Na comparação do valor de **p** obtido com o nível de significância ($\alpha = 0,05$), foi possível determinar se os dados seguiam uma distribuição normal.

No resultado do teste, todos os compostos apresentaram valores de **p** inferiores ao nível de significância ($\mathbf{p} \leq \alpha$), o que levou à rejeição da hipótese nula (H_0) de normalidade. Isso indica que os dados não seguem distribuição normal neste estudo.

Em seguida, foi aplicado o teste não-paramétrico de Mann-Whitney às amostras de cachaça para verificar se existe diferença estatisticamente significativa entre a cachaça branca e a envelhecida. Os resultados (Tabela 16) indicaram diferença estatística significativa ($\mathbf{p} \leq \alpha$; rejeita-se H_0) entre os dois tipos de cachaça, em relação ao grau alcoólico, acidez volátil, ésteres, aldeídos, furfural + 5-HMF, álcoois superiores, congêneres, 2-butanol e cobre.

Tabela 16-Teste de Mann-Whitney: análise de comparação da cachaça branca e envelhecida.

Parâmetro	Tipo de cachaça				Valor P
	Branca		Envelhecida		
	N	$m_d(x_1 - x_n)$	N	$m_d(x_1 - x_n)$	
Grau alcoólico	269	41,3 (34,3 - 55,2)	289	39,3 (35 - 55,5)	< 0,0001
Acidez volátil	265	25 (0 - 261,2)	289	33 (0 - 216,1)	0,023
Ésteres	269	18,9 (0 - 160,7)	289	26,23 (0 - 173,1)	< 0,0001
Aldeídos	269	6 (0 - 36,8)	289	7,5 (0 - 33,6)	0,006
Soma (Furf. +5-HMF)	268	0,19 (0 - 5,4)	287	0,43 (0 - 4,9)	< 0,0001
Soma ál. Superiores	269	250,5 (59 - 446,6)	289	271,2 (84,4 - 445,3)	0,015
Coef. Congêneres	269	313,7 (70,8 - 683)	289	341,4 (108,7 - 714,3)	< 0,0001
Metanol	269	2,4 (0 - 15,7)	289	2,7 (0 - 15,4)	0,109
1-butanol	269	0,38 (0 - 2,32)	289	0,25 (0 - 2,33)	0,213
2-butanol	268	0 (0 - 134,1)	289	0 (0 - 64,6)	0,030
Acroleína	258	0 (0 - 0,98)	283	0,02 (0 - 2,16)	0,213
Cobre	264	0,99 (0 - 23)	286	0,52 (0 - 27,7)	0,050
Carbamato de Etila	254	67,9 (0 - 1491,1)	271	84,7 (0 - 883,4)	0,130

Fonte: Elaborado pela autora. Número de amostras (N); mediana (m_d); valor mínimo (x_1) e valor máximo (x_n)

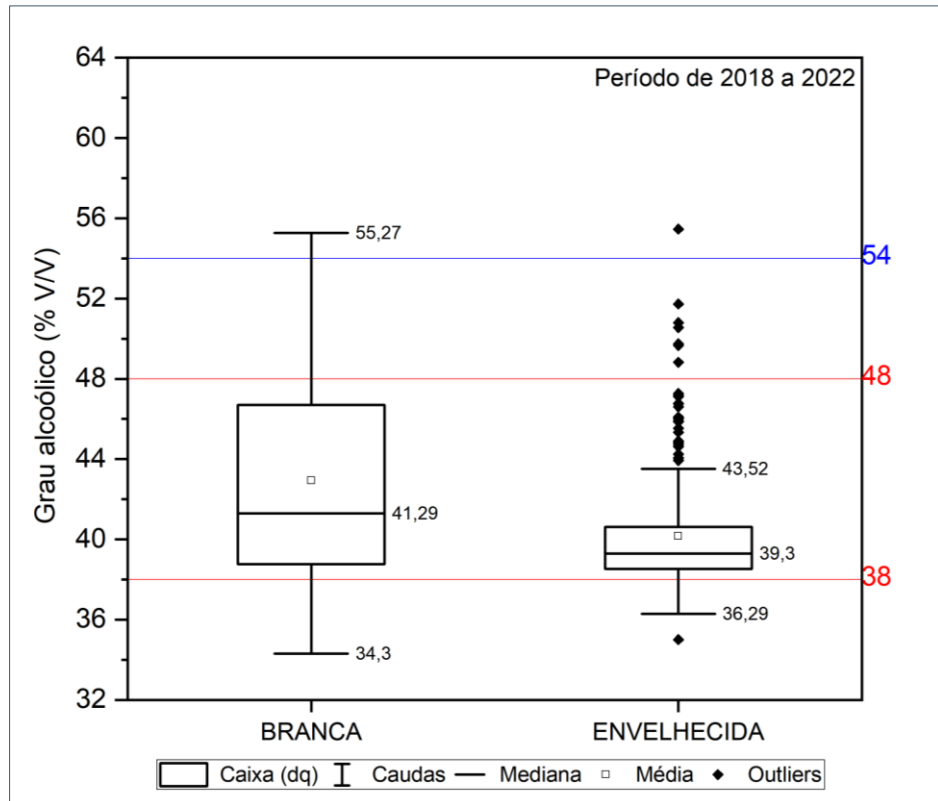
Já em relação às concentrações de metanol, 1-butanol, acroleína e carbamato de etila não houve diferença significativa entre os dois tipos de cachaça, pois os valores de **p** estiveram acima de 0,05 ($p > \alpha$; aceita-se H_0).

1.11.2 Grau alcoólico

Na Figura 43, observa-se uma maior variabilidade dos dados em relação à cachaça branca, indicada pelo maior tamanho da caixa e das hastes inferior e superior, no gráfico. Já a cachaça envelhecida, apresenta uma menor variabilidade, com uma caixa e hastes mais estreitos e a presença de alguns valores extremos (*outliers*).

Verifica-se que ambos os tipos de cachaça excederam os limites mínimo e máximo permitidos para o grau alcoólico, tanto para a cachaça quanto para a aguardente de cana. A cachaça branca apresentou teores alcoólicos mais elevados do que a cachaça envelhecida, com um valor máximo de 55,27% (v/v) e um valor mínimo de 34,3 % (v/v). Já a cachaça envelhecida apresentou teores alcoólicos pouco elevados, como indicado pelos valores extremos no gráfico.

Figura 43-Boxplot das amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com o grau alcoólico.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

A cachaça branca apresentou uma mediana ligeiramente maior (41,29% (v/v)) em comparação à cachaça envelhecida (39,3% v/v), indicando diferenças na distribuição central.

Essas observações foram confirmadas pelo teste de Mann-Whitney, quando indicou uma diferença significativa ($p < 0,0001$; $p \leq \alpha$) entre as ambas os tipos de cachaça. A cachaça branca apresentou um maior número de amostras fora das conformidades, com 47 amostras acima do limite máximo e 11 abaixo do limite mínimo, enquanto a cachaça envelhecida teve apenas 7 amostras acima do limite máximo e 18 abaixo do limite mínimo.

O álcool presente na cachaça branca não volatiliza facilmente como visto na cachaça envelhecida, uma vez que seu armazenamento é feito em tanques de inox e a perda do composto é mínima, devido às características impermeáveis do recipiente (Cardoso, 2013).

Alguns pesquisadores associam a redução dos níveis de etanol na cachaça à porosidade da madeira. Bortoletto *et al.*, (2016) ao avaliarem a influência do envelhecimento em amostras de cachaça verificaram que o teor alcoólico da cachaça reduziu cerca de 3,5% após dois anos de envelhecimento, com uma taxa média anual de 1,7% de perda de álcool para o ambiente. Essa perda se deve as moléculas de etanol serem mais voláteis que as moléculas de água, sendo

facilmente absorvidas pelos poros da madeira.

O tempo e as condições de armazenamento influenciam no envelhecimento da cachaça. A temperatura local, a umidade e a luminosidade são fatores que devem ser controlados ao longo do processo, para evitar perdas significativas do álcool por evaporação. Recomenda-se que a temperatura da adega esteja abaixo de 20°C e a umidade relativa do ambiente entre 70% e 90%. É necessário também assegurar uma ventilação adequada no local, e evitar que os tonéis de madeira sejam empilhados (Souza *et al.* 2013; Zacaroni *et al.*, 2011). Barbosa *et al.*, 2022, investigaram o efeito da carbonização prévia dos tonéis de madeira e a sua relação com a alta porosidade do material. Eles supõem que, na ausência de um controle adequado de temperatura e umidade, pode haver grandes perdas de álcool na bebida. No entanto, com o processo de carbonização dos tonéis tais perdas podem ser amenizadas. Esse processo envolve a degradação térmica de biomacromoléculas e açúcares, e na desidratação desses compostos são formadas moléculas menores que podem ocupar os poros da madeira.

1.11.3 Acidez volátil

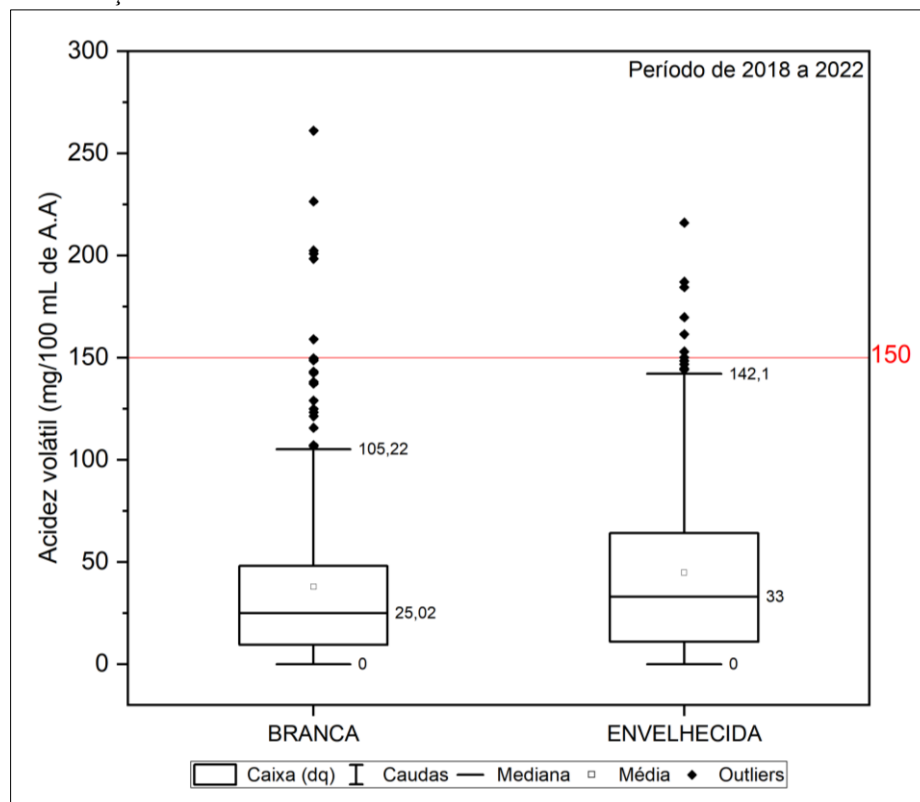
A cachaça envelhecida apresentou maiores níveis de acidez em comparação à cachaça branca (Figura 44). Isso é possível de ser observado pelo tamanho da caixa, que representa a dispersão dos dados, e pela haste superior com seu comprimento próximo da linha do MAPA, no gráfico. Além disso, a mediana aparece em posição pouco mais elevada para a cachaça envelhecida, com valor de 33,0 mg 100mL⁻¹ de A.A., enquanto a cachaça branca possui o menor valor de 25,02 mg 100mL⁻¹ de A.A.

Ambos os tipos de cachaça apresentaram concentrações de acidez volátil acima do limite permitido. Foram constatadas 6 amostras de cachaça branca, e 7 amostras de cachaça envelhecida que não se enquadraram nos padrões de qualidade. Apesar desse número de terem ultrapassado o limite máximo, a maioria das amostras se concentra em baixos níveis de acidez.

Essa descrição revela que a cachaça armazenada em madeira tende a ter concentrações mais elevadas de acidez. O teste de Mann-Whitney confirma essa observação ao apontar uma diferença significativa ($p = 0,023$; $p \leq \alpha$) entre os dois tipos de cachaça nesse aspecto.

A degradação da hemicelulose presente na madeira pode contribuir no aumento de ácido acético na bebida, consequentemente na acidez volátil (Bortoletto *et al.*, 2016). A porosidade da madeira também é um dos fatores que influenciam na maior oxidação de aldeídos e álcoois ao longo do período de maturação da cachaça (Garcia-Moreno *et al.*, 2021).

Figura 44-Boxplot das amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com a concentração de acidez volátil.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

Entre as pesquisas sobre a influência do envelhecimento na acidez da cachaça, destaca-se o trabalho de Alcarde *et al.* (2010), que avaliou a composição química da aguardente de cana envelhecida em tonéis de diferentes madeiras por 3 anos. Os autores constataram que houve um aumento significativo da acidez volátil, independentemente do tipo de madeira utilizado. Esse aumento, segundo os pesquisadores, é resultado da oxidação do etanol a acetaldeído, que por sua vez dá origem ao ácido acético na bebida maturada. Parazzi *et al.*, (2008) identificaram uma variação crescente (entre 23,2 mg e 46,4 mg 100mL⁻¹ de A.A.) no teor de acidez em amostras de cachaça envelhecidas por 36 meses. Miranda *et al.*, (2008) também verificaram um aumento no teor de acidez ao longo de 390 dias de envelhecimento, partindo de uma concentração inicial de 8,17 mg para 83,14 mg 100mL⁻¹ de A.A.

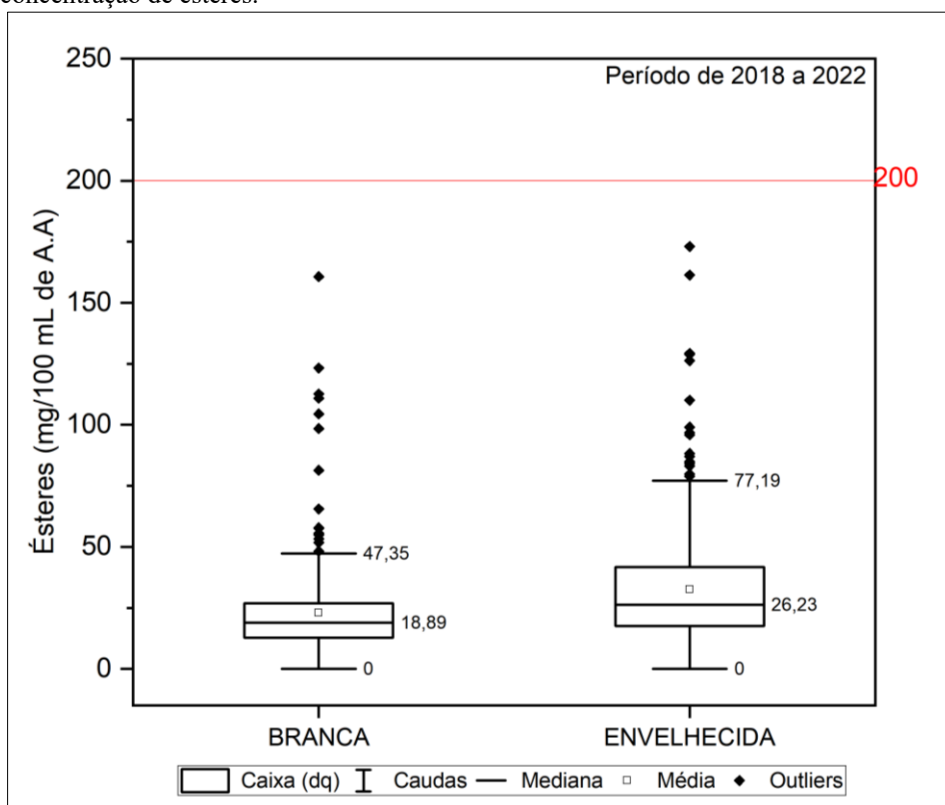
1.11.4 Ésteres

O envelhecimento influencia fortemente na produção de ésteres, deixando o produto com um buque de aromas mais concentrado (Volpe *et al.*, 2013).

Os níveis de ésteres da cachaça envelhecida aparecem pouco mais elevados quando

comparados à cachaça branca, conforme ilustra a Figura 45. Isso é ligeiramente perceptível através da caixa e das hastes superiores, que apresentam posição e tamanhos maiores. Inclusive a mediana da cachaça envelhecida ($m_d = 26,23 \text{ mg } 100\text{mL}^{-1} \text{ de A.A.}$) aparece em posição ligeiramente elevada em comparação à cachaça branca ($m_d = 18,89 \text{ mg } 100\text{mL}^{-1} \text{ de A.A.}$). O valor máximo obtido para a cachaça envelhecida foi de $173,09 \text{ mg } 100\text{mL}^{-1} \text{ de A.A.}$, conforme indica o outlier mais extremo no gráfico.

Figura 45-Boxplot das amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com a concentração de ésteres.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

O teste de Mann-Whitney confirma essas observações, ao apontar uma diferença estatística significativa ($p < 0,0001$; $p \leq \alpha$) entre as amostras de cachaça branca e envelhecida, em relação ao teor de ésteres.

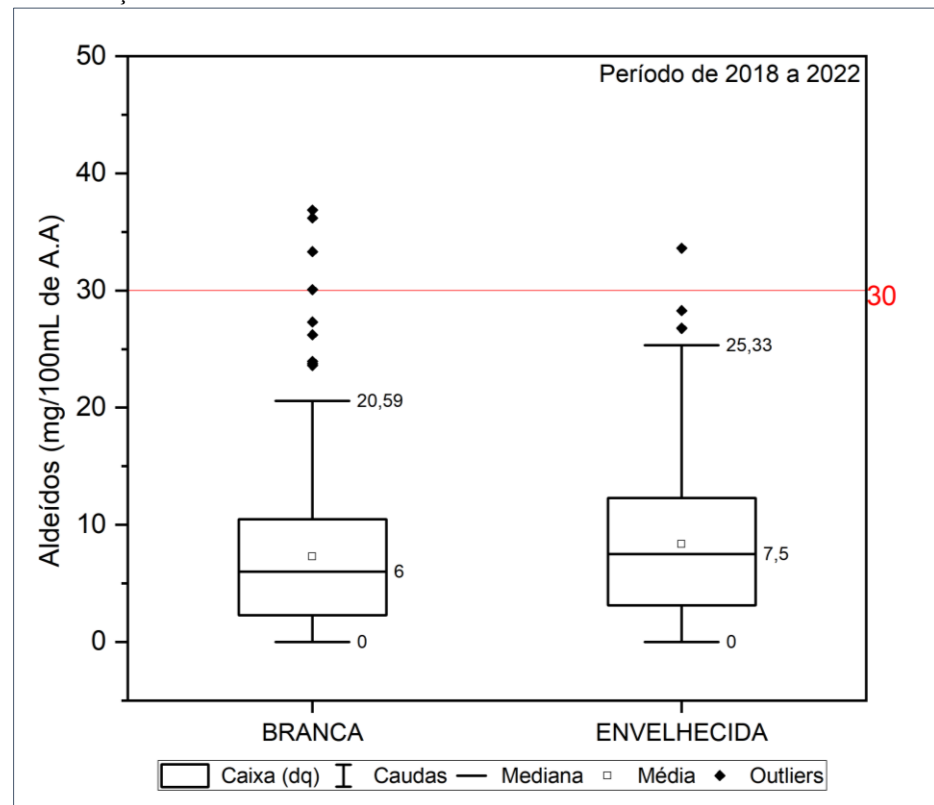
O aumento nos níveis de ésteres na cachaça durante a maturação está associado à reação de esterificação de ácidos graxos com etanol, em que o acetato de etila é o éster majoritário desse grupo (Litchev, 1989 *apud* Alcarde *et al.*, 2010). Essa reação inclusive pode acelerar o processo de envelhecimento oxidativo e intensificar a produção de ésteres aromáticos que contribuem na qualidade aromática da bebida destilada (Bortoletto *et al.*, 2016).

Em suas pesquisas, os autores Alcarde e Bortoletto (2013), observaram que as aguardentes envelhecidas por 36 meses e armazenadas em diferentes tipos de madeira, tiveram um aumento na concentração de ésteres. Esse aumento pode estar associado à reação de esterificação entre o etanol e ácido acético durante o período de maturação da cachaça, sendo que a quantidade de ésteres produzidos também depende da abundância relativa dos álcoois presentes. Bortoletto *et al.*, (2016) em seus estudos, observou que logo nos primeiros 24 meses de envelhecimento da cachaça, houve um aumento aproximado de 50% de ésteres.

1.11.5 Aldeídos

Analisando as diferenças na variação da concentração de aldeídos entre os dois tipos de cachaça, observa-se que a cachaça envelhecida apresentou níveis um pouco mais elevados em comparação à cachaça branca (Figura 46).

Figura 46-Boxplot de amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com a concentração de aldeídos.



Fonte: Elaborado pelo autor. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

Essa observação é confirmada pela posição da caixa pouco mais elevada na cachaça envelhecida, bem como pela haste superior, cujo comprimento se estende e se aproxima da linha

do MAPA. A mediana também indica maiores concentrações para a cachaça envelhecida, com valor de $7,5 \text{ mg } 100 \text{ mL}^{-1}$ de A.A., destacando que 50% das amostras centrais têm concentrações próximos a esse valor, enquanto a mediana da cachaça branca possui o valor de $6,0 \text{ mg } 100 \text{ mL}^{-1}$ de A.A.

Observa-se que algumas amostras dos dois tipos de cachaça excederam o limite permitido. Entre as amostras de cachaça branca foram identificadas 4 amostras fora das conformidades, enquanto apenas 1 amostra foi identificada na cachaça envelhecida. Conforme indica os outliers mais extremos presentes no gráfico. Essas observações comprovam o resultado do teste de Mann Whitney, que aponta diferença significativa ($p < 0,006$; $p \leq \alpha$) entre os dois tipos de cachaça, quanto à variação de aldeídos.

A variação e o aumento na concentração de aldeídos observados na cachaça envelhecida, podem estar relacionados ao maior grau de oxigenação da bebida durante o envelhecimento, através da entrada de ar pelos poros da madeira. Essas condições favorecem as reações de oxidação dos álcoois presentes, levando à formação de aldeídos em níveis elevados na cachaça (Barbosa *et al.*, 2022). O acetaldeído é um dos compostos indicativos do envelhecimento, pelo seu aumento gradual durante o período de maturação (Parazzi *et al.*, 2008).

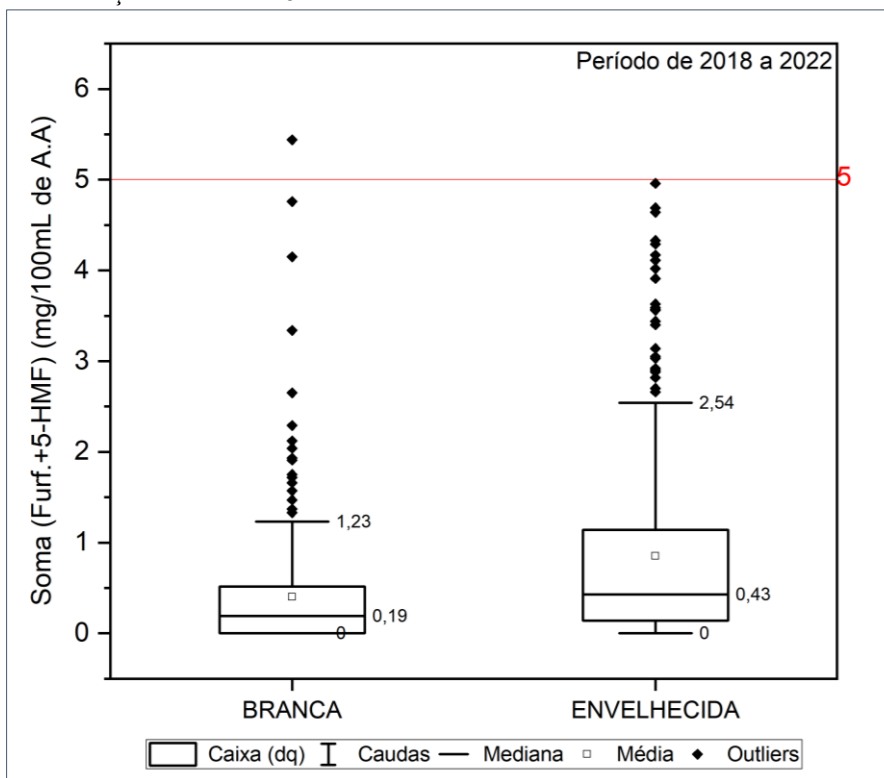
Em seus estudos, Bortoletto *et al.*, (2016) observaram um aumento de aproximadamente 50% na concentração de acetaldeído, no decorrer de 2 anos de maturação da cachaça. Miranda *et al.*, (2008), também observaram um aumento nos níveis de aldeídos, de aproximadamente 125%, após 390 dias de repouso em madeira. Bortoletto e Alcarde (2013) ao avaliarem o perfil dos compostos voláteis presentes na cachaça ao final do envelhecimento, verificaram que após 36 meses de armazenamento da bebida, o teor de aldeídos aumentou. Os autores justificam esse aumento pela oxidação do etanol, que leva a produção de acetaldeído.

1.11.6 Soma de Furfural + 5-HMF

A Figura 48 destaca os níveis elevados de furfural e 5-HMF encontrados na cachaça envelhecida. A posição da caixa e o comprimento da haste superior, seguido pelos outliers distribuídos acima da haste, comprovam essa observação.

A mediana também confere concentrações mais elevadas dos compostos na cachaça envelhecida, cujo valor de $0,43 \text{ mg } 100 \text{ mL}^{-1}$ de A.A é maior quando comparado à cachaça branca, que apresenta o valor de $0,19 \text{ mg } 100 \text{ mL}^{-1}$ de A.A.

Figura 47-Boxplot das amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com a concentração de fufural e 5-HMF.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

Embora a cachaça branca apresente algumas amostras próximas à concentração máxima permitida (linha do MAPA), observa-se que a maioria se concentra em baixas concentrações de furfural e 5-HMF. Como indicado pela caixa estreita e posicionada em níveis mais baixos de concentração. A cachaça envelhecida apresentou valores muito próximos do limite máximo, mas que não ultrapassaram esse limite. Essas observações evidenciam a forte influência do envelhecimento na cachaça, comprovando o resultado obtido de Mann Whitney, que aponta diferença significativa ($p < 0,0001$; $p \leq \alpha$) entre a cachaça branca e envelhecida quanto aos teores de furfural e 5-HMF.

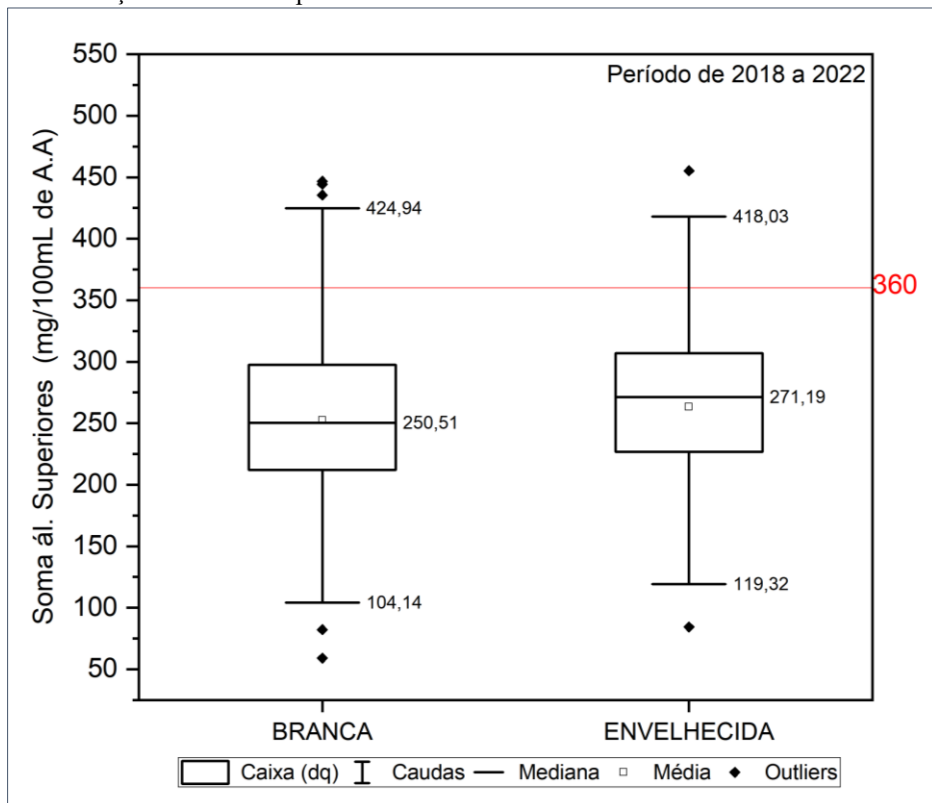
Acredita-se que ambos os aldeídos apareçam durante a destilação e o envelhecimento (Nascimento *et al.*, 1997), cujo aumento desses compostos na cachaça envelhecida pode estar relacionado ao tratamento térmico aplicado nos tonéis/barris de madeira. Quando as aduelas são aquecidas na construção dos barris, as hemiceluloses presentes na madeira se convertem em açúcares, que por sua vez, se decompõem, formando produtos de caramelização por desidratação e reação de Maillard (Bortoletto; Alcarde, 2013). Essas reações podem se intensificar de acordo com o grau de tostagem ou de carbonização aplicados durante o

tratamento térmico, gerando os produtos furfural e 5-HMF (Barbosa *et al.*, 2022). Na avaliação do perfil químico da cachaça envelhecida, Bortoletto *et al.*, (2016) observaram que, logo após os primeiros 3 meses de envelhecimento a concentração de furfural aumentou a ponto de ultrapassar o limite permitido pela legislação. Segundo os autores, esse aumento pode ser resultado das reações de Maillard e de caramelização, geradas durante a tostagem dos barris de madeira, onde as hexoses se convertem em 5-HMF e as pentoses em furfural. Barbosa *et al.* (2022) também observaram situação semelhante, na qual, após envelhecimento do destilado por 1 ano em barris de carvalho, modulados pelo mecanismo de carbonização, constatou-se um aumento na concentração de furfural nas cachaças armazenadas em barris com carbonização intensa.

1.11.7 Soma de álcoois superiores

A cachaça branca e envelhecida, ilustradas na Figura 48, apresentaram semelhanças em relação ao tamanho da caixa e das hastes inferior e superior, indicando proximidade de dispersão e variabilidade de dados.

Figura 48-Boxplot das amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com a concentração de álcoois superiores.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

Essas observações pressupõem que as amostras de cachaça branca e envelhecida apresentaram concentrações quase semelhantes, com fraca influência do envelhecimento. Porém, observando em específico as posições das medianas (m_d) no gráfico, verifica-se que a mediana da cachaça envelhecida ($m_d = 271,19 \text{ mg } 100\text{mL}^{-1} \text{ de A.A.}$) aparece um pouco mais elevada em comparação à cachaça branca ($m_d = 250,51 \text{ mg } 100\text{mL}^{-1} \text{ de A.A.}$). Isso indica que 50% das amostras de cachaça envelhecida apresentaram teores de álcoois superiores pouco maiores em comparação às amostras de cachaça branca.

Em ambos os tipos de cachaça, observam-se concentrações acima do limite permitido (linha do MAPA), sendo identificadas 12 amostras fora das conformidades na cachaça branca e 13 amostras na cachaça envelhecida.

O teste de Mann Whitney indicou que existe diferença significativa ($p = 0,015$; $p \leq \alpha$) entre as amostras brancas e envelhecidas quanto ao teor de álcoois superiores.

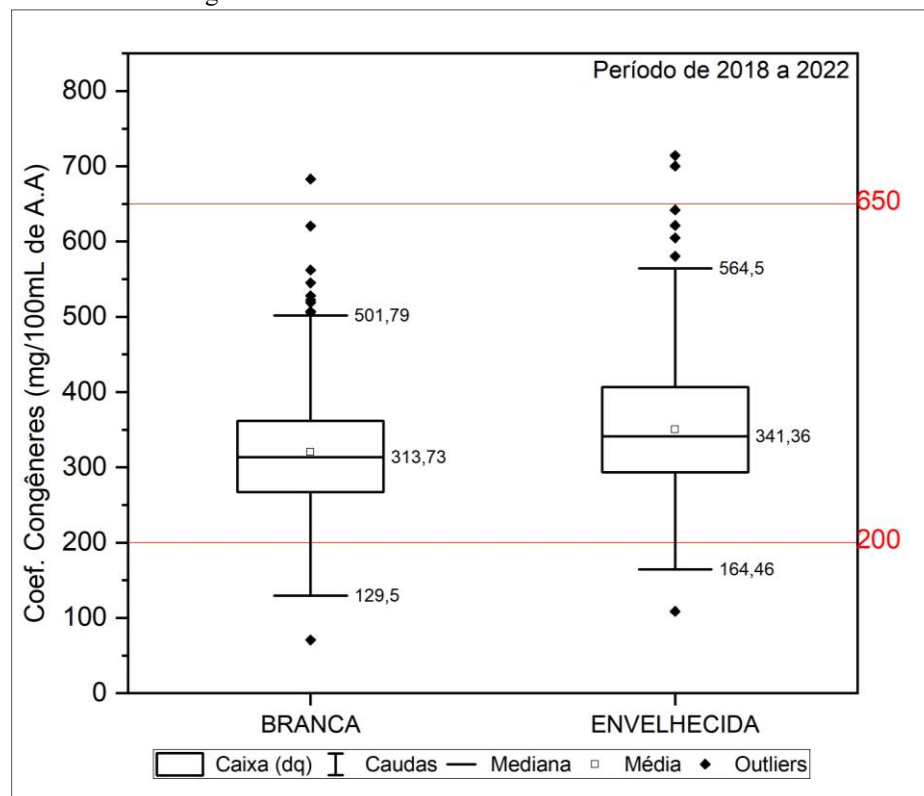
O aumento nos níveis de álcoois superiores em cachaças envelhecidas pode estar relacionado à concentração de álcool isoamílico, que tende a variar mais que os outros álcoois, durante o contato com a madeira. Miranda *et al.*, (2008) observaram que ao longo de 390 dias de envelhecimento da cachaça, o álcool isoamílico contribuiu com 18% no acréscimo médio dos álcoois superiores, e o álcool isobutílico com apenas 12% e n-propílico sem grandes alterações durante esse período. Parazzi *et al.*, (2008), observaram que ao longo de três anos de envelhecimento, os teores de álcoois superiores tiveram um acréscimo médio de $18,3 \text{ mg } 100 \text{ mL}^{-1} \text{ de A.A.}$ na cachaça, com contribuição maior do teor de álcool isoamílico, enquanto os outros álcoois se mantiveram com teores semelhantes ao inicial.

1.11.8 Coeficiente de congêneres

Conforme apresentado na Figura 49, é possível observar uma diferença nos níveis de congêneres entre a cachaça branca e envelhecida. A cachaça envelhecida apresenta caixa e haste superior um pouco mais elevados em comparação à cachaça branca, que, inclusive, se enquadram melhor nos intervalos de concentração permitidos pela legislação (entre 200 e 650 $\text{mg } 100 \text{ mL}^{-1} \text{ de A.A.}$).

A mediana da cachaça envelhecida aparece mais elevada, com um valor de $341,4 \text{ mg } 100 \text{ mL}^{-1} \text{ de A.A.}$, enquanto a mediana da cachaça branca apresenta o valor de $313,7 \text{ mg } 100 \text{ mL}^{-1} \text{ de A.A.}$

Figura 49-Boxplot das amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com o coeficiente de congêneres.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_q), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

Observa-se que ambos os tipos de cachaça apresentaram amostras fora das conformidades (linha do MAPA), com algumas amostras não alcançando a concentração mínima permitida, e apenas três amostras acima do limite máximo permitido: duas amostras de cachaça envelhecida e uma amostra de cachaça branca.

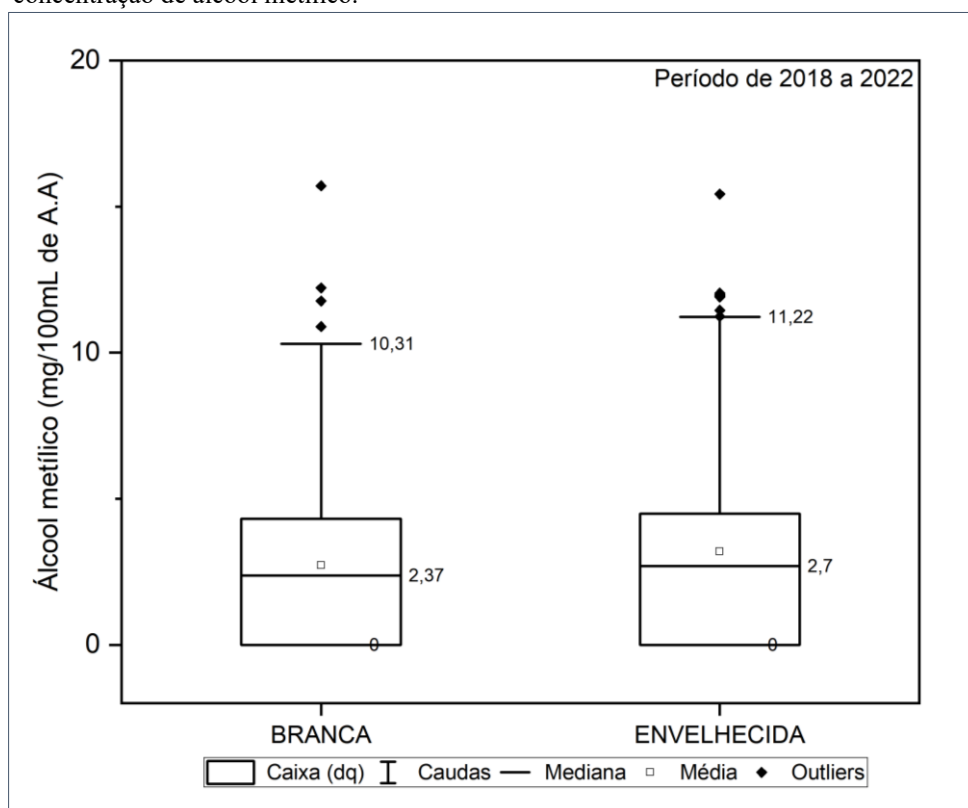
Essa variação na concentração de congêneres comprova o resultado de Mann-Whitney, que indicou diferença significativa ($p < 0,0001$; $p \leq \alpha$) entre os dois tipos de cachaça, em relação aos congêneres.

Diversos estudos também relataram mudanças na composição química da cachaça após determinado período de maturação da bebida em madeira, principalmente quanto ao nível de congêneres. Miranda *et al.*, (2008) observaram que após 390 dias de armazenamento da cachaça, o teor médio de congêneres variou de 340,62 mg para 486,00 mg 100 mL⁻¹ de A.A, demonstrando uma variação significativa dos compostos. Enquanto Bortoletto *et al.*, (2016), em pesquisas, identificou um aumento de 40% no teor de congêneres ao longo de 24 meses de envelhecimento e em três diferentes tonéis de madeira: carvalho, americano e francês.

1.11.9 Metanol

Na Figura 50, observa-se que as concentrações de metanol na cachaça branca e na cachaça envelhecida apresentaram variações semelhantes. A caixa e a hastes superior de ambos os tipos de cachaça são similares em posição e comprimento, respectivamente.

Figura 50-Boxplot das amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com a concentração de álcool metílico.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

Além disso, a diferença entre as medianas da cachaça branca e envelhecida é mínima, com valores de 2,37 mg e 2,70 mg 100 mL⁻¹ de A.A., respectivamente. Observa-se que as amostras de ambos os tipos de cachaça não ultrapassaram o limite permitido para o metanol. Apesar da presença de alguns valores extremos, todas as amostras se enquadraram nos padrões de qualidade. Pode-se afirmar que o envelhecimento da cachaça não teve influência significativa na concentração de metanol, conforme comprovado pelo resultado do teste de Mann-Whitney, que indicou uma diferença não significativa ($p = 0,109$; $p > \alpha$), entre os dois tipos de cachaça.

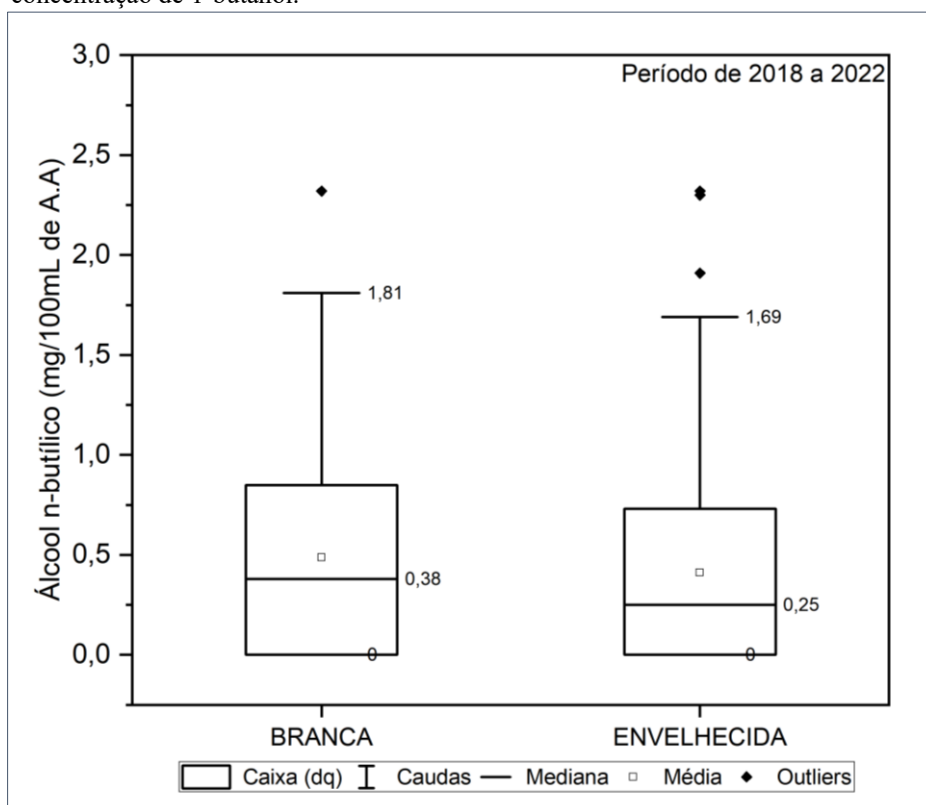
De acordo com Parazzi *et al.*, (2008), o metanol é um dos compostos que sofre pouca influência em seus níveis de concentração ao passar por envelhecimento. Nos estudos de

Bortoletto *et al.*, (2016), observaram uma baixa variação na concentração de metanol durante a maturação da cachaça por 24 meses, em diferentes barris de madeira. Bortoletto e Alcarde (2013), identificaram um teor médio de metanol de apenas 8,13 mg 100 mL⁻¹ de A.A. na cachaça envelhecida, e uma baixa variação do contaminante ao armazenar a cachaça em diferentes tipos de madeira. Já nas pesquisas de Alcarde *et al.*, (2010), constataram que o armazenamento em diferentes tipos de madeira reduziu a concentração de metanol na bebida, partindo de 6,13 mg para 4,08 mg 100 mL⁻¹ de A.A. exibindo diferença estatística a 5% de significância pelo teste de Tukey. Tal redução pode estar associada à evaporação do metanol entre os poros da madeira, semelhante ao caso do etanol durante o envelhecimento.

1.11.10 Álcoois n-butílico (1- butanol) e sec-butílico (2-butanol)

Não foi observada diferença nos níveis de concentração de 1-butanol entre a cachaça branca e a cachaça envelhecida (Figura 51).

Figura 51-Boxplot das amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com a concentração de 1-butanol.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

Os dois tipos de cachaça apresentaram variações similares nas suas concentrações. A caixa e a haste superior, de ambos os tipos de cachaça, têm posição e comprimento quase

semelhantes, respectivamente. A diferença entre as medianas da cachaça branca e envelhecida também é mínima, cujos valores são de 0,38 mg 100 mL⁻¹ de A.A para a cachaça branca e de 0,25 mg 100 mL⁻¹ de A.A para a cachaça envelhecida.

Dessa forma, afirma-se que a prática do envelhecimento não modificou a concentração de 1-butanol na cachaça, como indicado pelo teste de Mann-Whitney, que apontou diferença não significativa ($p = 0,213$; $p > \alpha$) entre a cachaça branca e envelhecida.

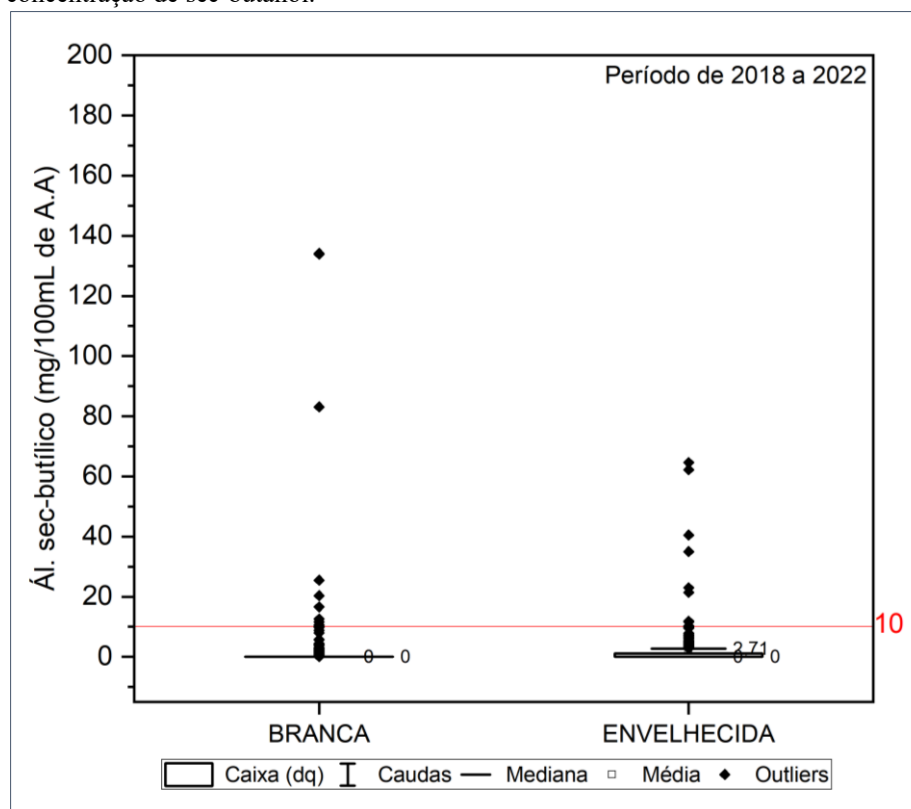
As observações realizadas para o 1-butanol, no presente estudo, se aproximam das observações de Parazzi *et al.*, (2008), que armazenaram a cachaça em recipiente de madeira e de vidro por 36 meses. Após esse período, identificaram um teor médio de 1,05 mg 100mL⁻¹ de A.A. em ambos os tipos de tratamento, indicando que o envelhecimento não alterou a concentração de 1-butanol na cachaça, assim como o vidro, sendo um recipiente inerte.

Em relação ao 2-butanol (Figura 52), observa-se que algumas amostras ultrapassaram o limite permitido tanto na cachaça branca quanto na cachaça envelhecida, através dos valores extremos presentes no gráfico. O teor máximo identificado para a cachaça branca foi de 134,1 mL⁻¹ de A.A, enquanto para a cachaça envelhecida esse teor foi de 64,6 mL⁻¹ de A.A.

O número de amostras encontrado fora das conformidades foi o mesmo em ambos os tipos de cachaça, cada tipo com dez amostras acima do limite estabelecido. Apesar disso, as cachaças brancas e envelhecidas apresentam concentrações muito baixas, com níveis mínimos próximos de 0 mg 100 mL⁻¹ de A.A., como demonstrado pela ausência de caixas e hastes, com a mediana e os quartis sobrepostos e em posições inferiores no gráfico.

Embora não tenham sido facilmente visíveis as diferenças na variação de 2-butanol entre ambos os tipos de cachaça, o teste de Mann-Whitney indicou diferença significativa ($p = 0,030$; $p \leq \alpha$) entre os dois tipos de cachaça.

Figura 52-Boxplot das amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com a concentração de sec-butanol.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

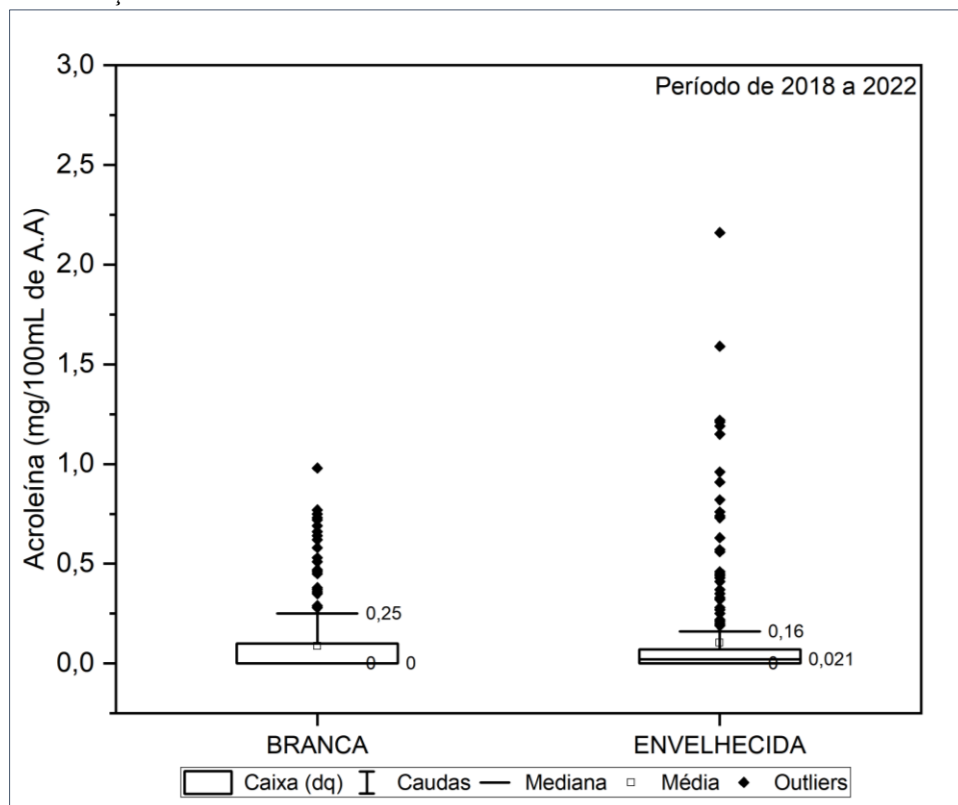
Bortoletto *et al.*, (2016) ao avaliarem o armazenamento do destilado em diferentes tipos de madeira, no período de 24 meses, constataram que não houve variação significativa na concentração de 1-butanol e de 2-butanol.

1.11.11 Acroleína

Na Figura 53, observa-se que os dois tipos de cachaça apresentaram níveis de acroleína muito baixos, situados no intervalo de 0 e 0,5 mg 100 mL⁻¹ de A.A., conforme representado pelas caixas e pelas hastes superiores, que se encontram em posição e comprimento muito estreitos, respectivamente. Verifica-se também a presença significativa de *outliers*, indicando valores extremos de concentração, que aparecem de forma mais expressiva na cachaça envelhecida, com um valor máximo de 2,16 mg 100 mL⁻¹ de A.A. de acroleína.

As observações estão de acordo com o teste de Mann-Whitney, que apontou uma diferença estatística não significativa ($p = 0,213$; $p > \alpha$) entre a cachaça branca e envelhecida quanto à variação de acroleína.

Figura 53-Boxplot das amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com a concentração de acroleína.



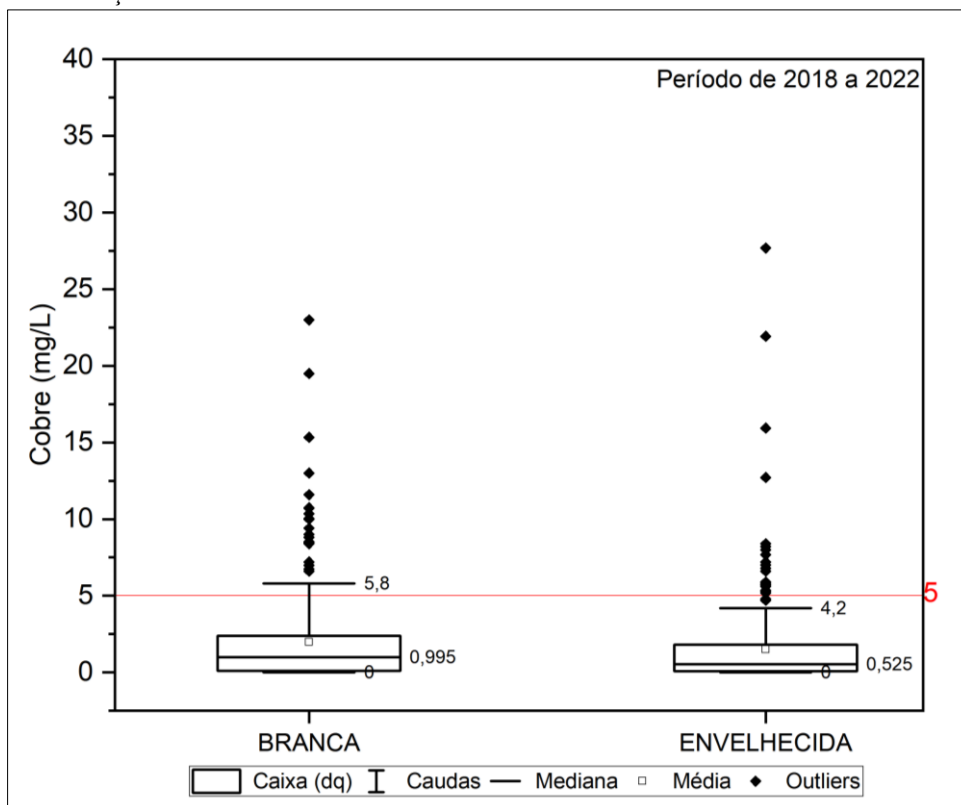
Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

A acroleína geralmente é encontrada em baixas concentrações na cachaça, por exemplo, Santiago *et al.*, (2012) em suas pesquisas, encontraram baixos teores de acroleína em destilados envelhecidos em diferentes madeiras, como carvalho (*Quercus sp*) e madeiras de origem brasileira, com um valor médio de 1,26 mg 100 mL⁻¹ de A.A. para o contaminante, exceto a madeira de louro-canela, que apresentou uma concentração de 6,27 mg 100 mL⁻¹ de A.A., excedendo o limite permitido.

1.11.12 Cobre

A Figura 54 apresenta uma leve diferença na concentração de cobre entre os dois tipos de cachaça, sendo que a cachaça envelhecida apresenta níveis menores em comparação à cachaça branca. A caixa e a haste superior da cachaça branca, exibem menor dispersão dos dados e menor comprimento, respectivamente, em comparação à caixa e à haste superior da cachaça envelhecida no gráfico.

Figura 54-Boxplot das amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com a concentração de cobre.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

Além disso, a mediana da cachaça envelhecida se posiciona em concentrações mais baixas de cobre, com valor de $0,52 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto a mediana da cachaça branca aparece em uma posição um pouco mais alta, com valor de $0,99 \text{ mg L}^{-1}$. Observa-se que algumas amostras ultrapassam a concentração máxima permitida, com concentrações bem elevadas, conforme indicam os outliers presentes no gráfico. Ao todo foram identificadas 48 amostras fora das conformidades, sendo 25 amostras de cachaça branca e 23 amostras de cachaça envelhecida. Conforme as observações, pode-se afirmar que o processo de envelhecimento influenciou levemente no teor de cobre da cachaça, reduzindo-o para níveis menores. O que é confirmado pelo teste de Mann-Whitney, que indicou uma diferença estatisticamente significativa ($p = 0,050$; $p \leq \alpha$) entre a cachaça branca e envelhecida em relação à variação de cobre.

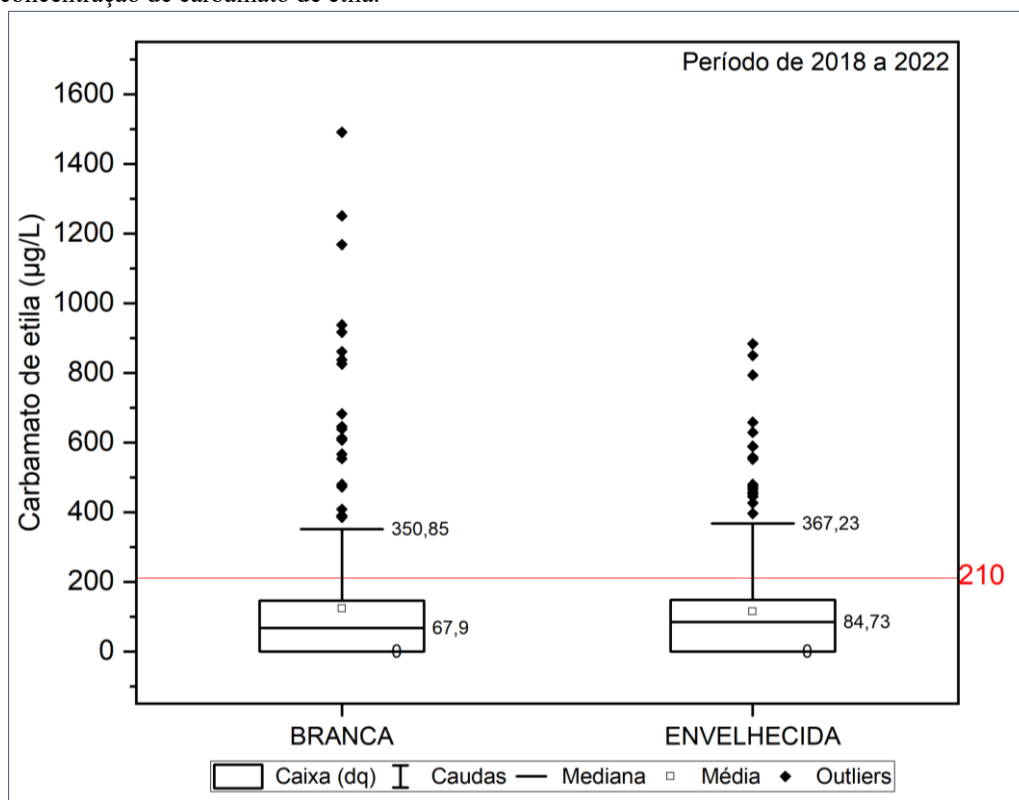
Um dos fatores principais que levam à diminuição do teor de cobre na cachaça envelhecida é a interação e adsorção dos íons de cobre (Cu^{2+}) pelas moléculas de lignina e celulose presentes na estrutura da madeira (Santiago *et al.*, 2012; Barbosa *et al.*, 2022). Essas moléculas possuem grupos hidroxila (OH^-), que interagem com os íons positivos do metal, sendo atraídas pelos íons (Zacaroni *et al.*, 2015). Bortoletto *et al.*, (2016) observaram que

durante o processo de maturação da cachaça, em dois diferentes tipos de madeira: carvalho francês e americano, o teor de cobre diminuiu gradativamente até os 12 meses, estabilizando-se após esse período. Os autores justificam essa redução na adsorção do cobre pela estrutura interna da madeira, e destacam a importância de monitorar os níveis de cobre durante o envelhecimento, já que esse processo pode atuar como uma via de redução do metal.

1.11.13 Carbamato de Etila

A cachaça branca e a cachaça envelhecida apresentam as caixas e as hastes superiores de tamanhos muito semelhantes, exceto os outliers, indicando uma variação de concentração semelhante entre os dois tipos de cachaça (Figura 55). Além disso, a diferença nas posições das medianas é mínima, com um valor de $84,73 \mu\text{g/L}^{-1}$ para a cachaça envelhecida e $67,90 \mu\text{g/L}^{-1}$ para a cachaça branca.

Figura 55-Boxplot de amostras de cachaça branca e envelhecida de acordo com a concentração de carbamato de etila.



Fonte: Elaborado pela autora. Intervalo de quartis (d_q) entre q_1 e q_3 , ponto mínimo ($x_{(1)}$) e máximo ($x_{(n)}$), mediana (m_d), média ($\bar{x}$), limite inferior (LI) e superior (LS), outliers e linhas horizontais (—) indicando os limites exigidos pelo MAPA.

Observa-se que algumas amostras excedem o limite permitido para o contaminante. Em número de amostras, a cachaça branca apresentou 36 fora das conformidades, com uma das amostras atingindo a concentração máxima no valor de $1491,10 \mu\text{g/L}^{-1}$, enquanto na cachaça

envelhecida, foram identificadas 31 amostras acima do limite máximo. Verifica-se que a prática do envelhecimento não alterou os níveis de concentração de carbamato de etila, como descrito no gráfico. O teste de Mann-Whitney confirma essa descrição ao apontar uma diferença não significativa ($p = 0,130$; $p > \alpha$) entre ambos os tipos de cachaça.

Barbosa *et al.*, (2022) avaliaram o perfil químico da cachaça armazenada em barris de carvalho (*Quercus sp.*) com diferentes níveis de carbonização no período de um ano, e verificaram que, independentemente da intensidade do tratamento térmico dos barris, as concentrações de carbamato nas amostras foram inferiores a $1,71 \mu\text{g L}^{-1}$, abaixo do limite de detecção (LD) do método cromatográfico; os autores também observaram que não houve influência do envelhecimento na bebida.

1.12 Análise de correlação

Foram estudadas possíveis correlações estatísticas entre os parâmetros de grau alcoólico, acidez volátil, aldeídos, ésteres, furfural e 5-HMF, álcoois superiores, metanol, 1-butanol, 2-butanol, acroleína, cobre e carbamato de etila, através do teste de correlação de Spearman, e os coeficientes de correlação (r) obtidos foram comparados qualitativamente com a força de correlação definida por Callegari-Jacques (2003).

Obteve-se uma correlação positiva e regular ($0 - 0,3$) entre os parâmetros de grau alcoólico e cobre; acidez volátil (expresso em ácido acético) e furfural + 5-HMF; acidez volátil e cobre; acidez volátil e ésteres (expresso em acetato de etila). Enquanto as demais correlações apresentaram-se fracas no intervalo de $0 - 0,3$, nulas indicando correlações inexistentes e outras negativas.

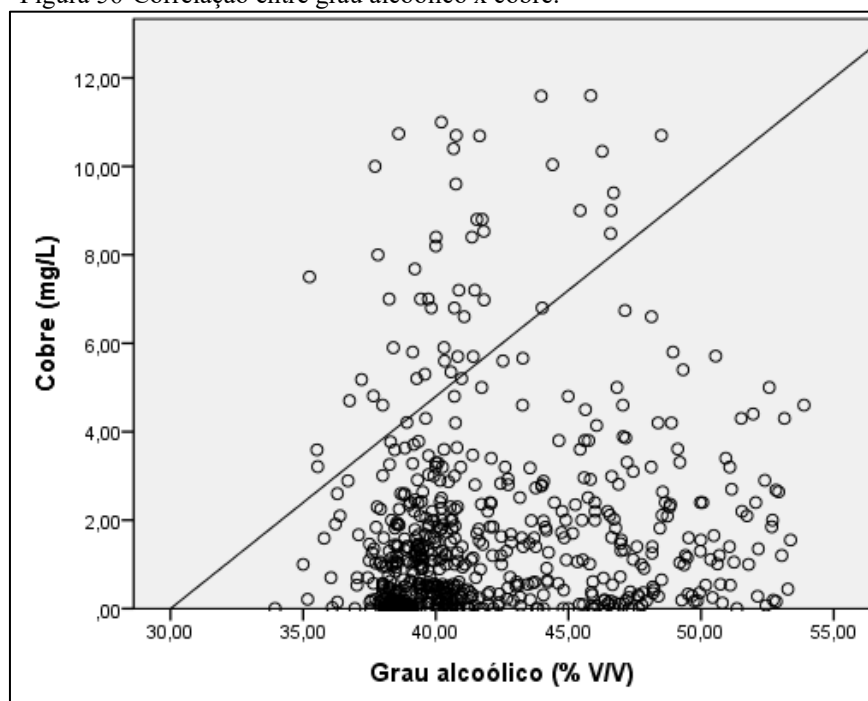
1.12.1 Grau alcoólico e cobre

O cobre é o material mais utilizado na fabricação de alambiques (Nascimento *et al.*, 1998), devido às vantagens que ele oferece como resistência à corrosão, boa condução de calor e por atuar como catalisador em reações que favorecem a qualidade sensorial da cachaça (Boza; Horii, 2000). No entanto, apesar desses benefícios, o cobre aparece com frequência nos destilados em concentrações inadequadas, em alguns casos excedendo o limite determinado pelo MAPA. Da mesma forma o grau alcoólico, sendo o fator que determina a classificação da cachaça (38 a 48% v/v), quando não monitorado pode desviar o destilado dessa classificação e diminuir sua qualidade sensorial.

O coeficiente de correlação ($r = 0,33$) entre o grau alcoólico e cobre indicou uma correlação regular e positiva ($p < 0,001$; $p < \alpha = 1\%$), demonstrando que as variáveis tendem a

aumentar gradualmente juntas. Para o engarrafamento, as bebidas passam pelo processo de padronização alcoólica denominado no setor produtivo como “corte”, no qual o teor de etanol é corrigido por diluição em água. Neste estudo os dados são referentes às condições em que as amostras foram enviadas para análise. Na Figura 56, observa-se que a maioria dos pontos se concentra em regiões de grau alcoólico no intervalo entre 35% e 45% (v/v), associada a baixas concentrações de cobre, entre 0 e 2 mg L⁻¹.

Figura 56-Correlação entre grau alcoólico x cobre.



Fonte: Elaborado pela autora. Com $r = 0,33$; $N = 713$ amostras.

Os pontos dispersos representam teores de cobre e álcool mais elevados. A linha diagonal ou a reta, traçada no gráfico, demonstra uma possível relação entre o aumento do teor de cobre e do grau alcoólico. Porém, a maioria dos pontos estão abaixo dessa linha, indicando que a maior parte das amostras tem baixas concentrações de cobre independente do grau alcoólico.

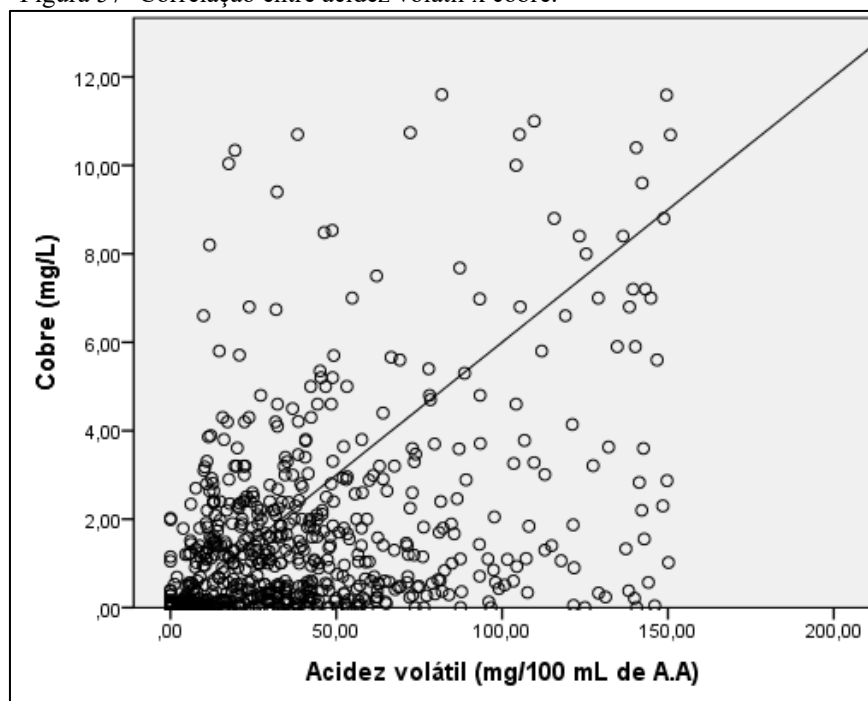
Uma possível explicação para essa correlação pode estar relacionada aos vapores alcoólicos ácidos gerados durante o processo de destilação, que solubilizam o “azinhavre”, $[CuCO_3Cu(OH)_2]$ formado no interior do alambique de cobre. Esses vapores arrastam o composto para o destilado, gerando a contaminação por cobre (Lima Neto *et al.*, 1994). Boza e Horii (2000) investigaram a influência do grau alcoólico e da acidez sobre o metal de cobre na aguardente de cana, por meio do teste de correlação de Pearson. Eles obtiveram um coeficiente de $-0,96$ entre o grau alcoólico e cobre. Esse resultado indicou forte correlação entre as

variáveis, e o sinal negativo mostrou que a relação foi inversa. De acordo com os autores, o corte realizado durante a destilação, quando o destilado apresenta maior grau alcoólico, reduz substancialmente o teor de cobre na bebida.

1.12.2 Acidez volátil e cobre

Na análise de correlação entre os parâmetros de acidez volátil e cobre, foi obtido um coeficiente de $r = 0,47$ indicando uma correlação regular e positiva ($p < 0,001$; $p < \alpha = 1\%$). Esse resultado mostra que as variáveis tendem a aumentar gradativamente juntas, como ilustrado no gráfico de dispersão (Figura 57), com a relação de pontos ao redor da reta.

Figura 57- Correlação entre acidez volátil x cobre.



Fonte: Elaborado pela autora. Com $r = 0,47$; $N = 707$.

Observa-se uma quantidade de pontos, tanto abaixo quanto acima da reta, nas faixas de concentração de 0 a 50 mg 100 mL⁻¹ de ácido acético, associada a baixos teores de cobre, que variam entre 0 e 4 mg L⁻¹. Essa descrição mostra uma possível relação mútua nas concentrações das variáveis, principalmente em baixos níveis de concentração.

A interação entre o ácido acético e cobre se deve provavelmente ao processo de destilação da bebida em alambiques de cobre. O caldo pós fermentando prossegue para o processo de destilação, levando consigo os compostos secundários produzidos, dentre estes, o ácido acético. Durante a destilação, os ácidos graxos formados em maior grau pelas leveduras presentes no interior do destilador (Serafim *et al.*, 2011), se juntam ao ácido acético, que por meio do aquecimento, geram vapores ácidos. Assim, os vapores ácidos gerados, dissolvem o

carbonato básico de cobre [$Cu_2(OH)_2CO_3$], formado na parede interna do alambique, causando a transferência dos íons de cobre para o interior do destilado (Zacaroni *et al.*, 2011). Boza e Horii (2000), em suas pesquisas, verificaram que no transcorrer da destilação a acidez e a concentração de sais de cobre presentes no destilado variaram de forma simultânea e correlacionada durante o processo. Essa relação foi confirmada por meio do teste de correlação de Pearson, que apresentou um coeficiente de $r = 0,89$, indicando uma correlação forte e direta entre as variáveis.

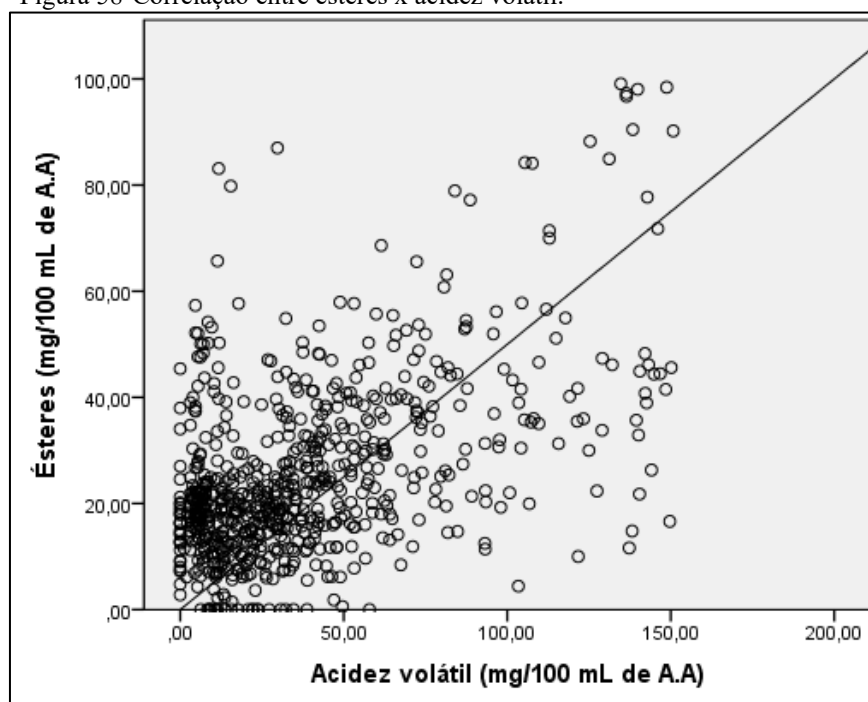
Em relação ao equipamento utilizado na destilação, Serafim *et al.*, (2011) observaram diferenças nas concentrações de ácidos entre amostras destiladas em alambique de cobre e em coluna. O ácido acético apresentou maior concentração nas amostras destiladas em alambique de cobre em comparação à coluna. Um estudo semelhante foi conduzido por Reche *et al.*, (2007), no qual avaliaram o perfil químico de amostras de cachaça destiladas em coluna e alambique de cobre, e verificaram que as amostras de alambique apresentaram medianas mais elevadas de ácido acético em comparação às destiladas por coluna.

1.12.3 Acidez volátil e ésteres

Considerando a relação entre a acidez e os ésteres, o teste de correlação de Spearman apontou um valor de $r = 0,42$, indicando uma correlação regular ou moderada entre ambos os parâmetros. Esse resultado é ilustrado na Figura 58, que apresenta uma maior concentração de pontos nas regiões de acidez variando entre 0 e 50 mg 100 mL⁻¹ de A.A., correspondendo a concentrações de ésteres, inferiores a 20 mg 100 mL⁻¹ de A.A.

A quantidade de pontos em torno da reta indica uma possível relação mútua e crescente entre as concentrações de acidez e de ésteres. O aumento do acetato de etila pode estar relacionado ao aumento de ácido acético durante o tempo de armazenamento da cachaça na madeira. Onde ocorre as reações de esterificação, entre os ácidos graxos com etanol e ácido acético durante a maturação do destilado (Corrêa *et al.* 2021).

Figura 58-Correlação entre ésteres x acidez volátil.



Fonte: Elaborado pela autora. Com $r = 0,42$; $N = 724$.

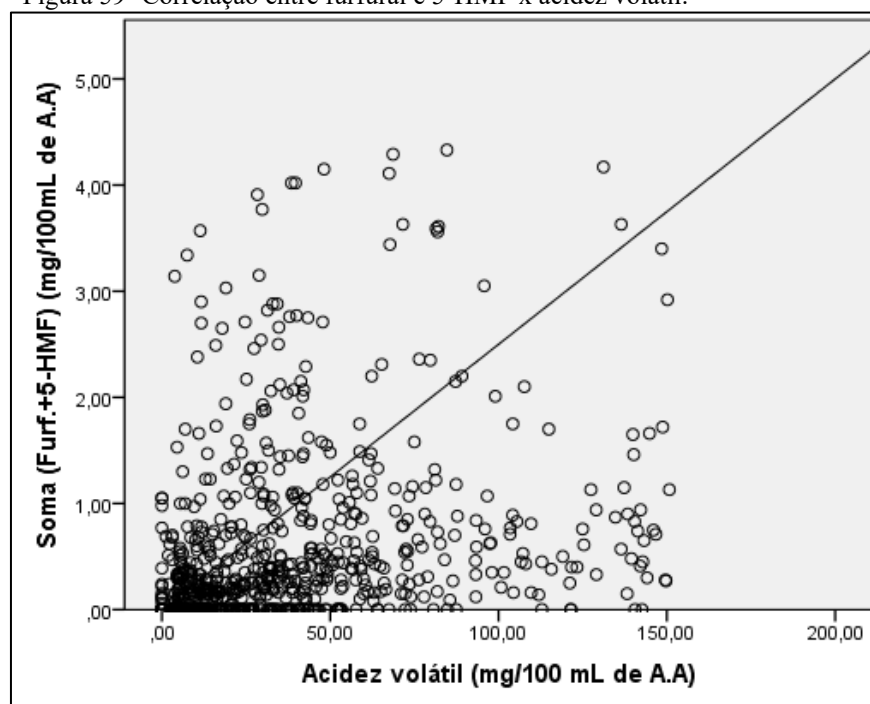
Miranda *et al.*, (2017) avaliaram a evolução do ácido acético e de acetato de etila durante o processo de envelhecimento, muito utilizado na produção do vinho Madeira (canteiro e estufagem), e observaram que ambos os compostos se formavam quase simultaneamente. Assim, puderam identificar uma correlação entre os dois compostos, atribuindo a formação do éster à oxidação do ácido acético, devido à presença de oxigênio no decorrer da maturação.

1.12.4 Acidez volátil e furfural + 5 HMF

Para os parâmetros de acidez volátil e furfural + 5-HMF, foi obtido um coeficiente de $r = 0,39$, o que representa uma correlação regular e positiva ($p < 0,001$; $p < \alpha = 1\%$) entre ambos. Na Figura 59 observa-se uma alta concentração de pontos em torno da linha diagonal, os quais em sua maioria se concentra em teores de acidez abaixo de $50 \text{ mg } 100\text{mL}^{-1}$ de A.A. correspondendo a concentrações inferiores a $1 \text{ mg } 100\text{mL}^{-1}$ de A.A. de furfural e 5-HMF. Isso indica que pequenas quantidades de ácido acético podem levar à formação de furfural e 5-HMF.

Acima dos intervalos de concentração mencionados, há alguns pontos isolados ao redor da linha, apontando concentrações mais elevadas de ambos os parâmetros.

Figura 59- Correlação entre furfural e 5-HMF x acidez volátil.



Fonte: Elaborado pela autora. Com $r = 0,39$; $N = 719$.

De acordo com Maia (1994, *apud* Masson *et al.*, 2007), as altas temperaturas e o pH ácido do vinho, causam desidratação dos açúcares e a hidrólise de polissacarídeos dos bagacilhos (celulose, hemicelulose e pectina), produzindo furfural e 5-HMF. Os quais são gerados pela degradação de pentoses e hexoses, respectivamente. Segundo Volpe *et al.*, (2013), a remoção eficaz dos resíduos de bagaço de cana e a temperatura controlada durante a destilação, favorecem a diminuição de furfural e 5-HMF na produção da cachaça. Segundo Yokoya (1995) e Zacaroni *et al.*, (2011), o processo de envelhecimento pode favorecer a formação de furfural, através da ação dos ácidos sobre as pentoses e seus polímeros (hemiceluloses), presentes na madeira, que sofrem hidrólise e formam o furfural na bebida.

Na análise entre o grau alcoólico e acidez volátil, foi obtido um coeficiente de $r = 0,12$, indicando uma correlação positiva e fraca ($p < 0,001$; $p < \alpha = 1\%$) entre as variáveis. A correlação positiva infere que as variáveis aumentam de forma direta e no mesmo sentido, ou seja, conforme o grau alcoólico aumenta, a acidez volátil também tende a aumentar. A correlação se apresenta muito fraca, com o valor de r se aproximando de zero, indicando uma relação muito baixa entre as variáveis. Segundo Miranda *et al.*, (2008), durante o processo de envelhecimento pode ocorrer um aumento de ácido acético através da reação de oxidação do etanol, que gera o acetaldeído, que por sua vez se converte em ácido acético na bebida maturada.

CONCLUSÕES

Entre as 750 amostras de cachaças analisadas no período de cinco anos (2018 a 2022), foram identificadas 289 ocorrências de desconformidades com os padrões de qualidade estabelecidos. Os parâmetros que mais contribuíram para a não conformidade foram: grau alcoólico, com 132 amostras (correspondente a 17,6 %), carbamato de etila, com 109 amostras (correspondente a 14,53%) e cobre, com 63 amostras (equivalente a 8,4%).

Quanto à análise sobre a influência do processo de envelhecimento na composição química da cachaça, foram constatadas variações significativas entre os parâmetros de grau alcoólico, acidez volátil, ésteres, aldeídos, furfural + 5-HMF, álcoois superiores, congêneres, 2-butanol e cobre. Enquanto metanol, 1-butanol, acroleína e carbamato de etila não apresentaram variações significativas em suas concentrações, apresentando-se próximas da cachaça branca. Além disso, entre os dois tipos de cachaça avaliados, a cachaça envelhecida apresentou um menor número de amostras fora das conformidades, totalizando 120, enquanto, para a cachaça branca, foram identificadas 163 amostras fora dos conformes. Esse resultado propõe que a prática do envelhecimento contribui com os padrões de qualidade estabelecidos pela legislação, ao permitir um número reduzido de amostras fora das conformidades.

Na análise de correlação, foram constatadas correlações diretas e moderadas entre: grau alcoólico e cobre; acidez volátil e furfural-5HMF; acidez volátil e cobre; acidez volátil e ésteres, e grau alcoólico e acidez volátil, sendo esta última uma correlação fraca.

A análise estatística descritiva do amplo número de amostras de cachaça permitiu uma visão ampla e detalhada das variações de concentração dos compostos, indicando tendências nos níveis de concentração e desvios dos padrões de qualidade. A análise estatística não paramétrica, com base nos testes de Mann-Whitney e de Spearman, mostrou-se menos sensível aos valores extremos, que poderiam distorcer os resultados dos testes realizados pelos testes paramétricos. As análises realizadas não incluíram o estudo de Quimiometria, o que pode ser uma oportunidade para estudos futuros que avaliem melhor a correlação entre os compostos presentes na cachaça.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALCARDE, A. R.; SOUZA, P. A.; BELUCCO, A. E. S. Aspectos da composição química e aceitação sensorial da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de diferentes madeiras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30: 226-232, 2010.
- ALCARDE, André Ricardo. Cachaça: Ciência, tecnologia e arte. 2. ed. São Paulo: Blücher, 2017.
- ANDRADE SOBRINHO, L. G.; BOSCOLO, M.; LIMA-NETO, B. dos S.; FRANCO, D. W. Carbamato de etila em bebidas alcoólicas (cachaca, tiquira, uísque e grapa). **Química Nova**, v. 25, n. 6B, 1074-1077, 2002.
- ANDRADE SOBRINHO, L. G.; CAPPELINI, L. T. D.; SILVA, A. A.; GALINARO, C. A.; BUCHVISER, S. F.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. Teores de carbamato de etila em aguardentes de cana e mandioca. Parte II. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 116-119, 2009.
- ARAÚJO, J. M. A.; COELHO, S. R. M.; MACEDO, J. A.; SCHEUERMANN, E. S. S. Álcoois superiores em aguardente de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.) por cromatografia de fase gasosa em coluna capilar. **Arquivos de Ciências da Saúde da Universidade Paranaense**, v. 4, n. 3, p. 243-246, 2000.
- ARESTA, M.; BOSCOLO, M.; FRANCO, D. W. Copper (II) catalysis in cyanide conversion into ethyl carbamate in Spirits and relevant reactions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49. p. 2819-2824, 2001.
- BAI, F. W.; ANDERSON, W. A.; MOO-YOUNG, M. Ethanol fermentation technologies from sugar and starch feedstocks. **Biotechnology Advances**, v. 26, p. 89-105, 2008.
- BARBOSA, R. B.; SANTIAGO, W. D.; ALVARENGA, G. F.; OLIVEIRA, R. E. da S.; FERREIRA, V. R. F.; NELSON, D. L.; CARDOSO, M. das G. Physical- Chemical profile and quantification of phenolic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in cachaca samples aged in oak (*Quercus* sp.) barrels with different heat treatments. **Food and Bioprocess Technology**, v. 15, p. 1977- 1987, 2022.
- BARCELOS, L. V. F.; CARDOSO, M. das G.; VILELA, F. J.; ANJOS, J. P.; Teores de carbamato de etila e outros componentes secundários em diferentes cachacas produzidas em três regiões do estado de Minas Gerais: zona da Mata, sul de Minas e vale do Jequitinhonha. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 1009-1011, 2007.
- BASSO, T. O.; GOMES, F. S.; LOPES, M. L.; AMORIM, H. V.; EGGLESTON, G.; BASSO, L. C. Homo- and heterofermentative lactobacilli differently affect sugarcane-based fuel ethanol fermentation. **Antonie van Leeuwenhoek**, v. 105, p.169-177, 2014.
- BERRY, D. R.; SLAUGHTER, J. C. Alcoholic Beverage Fermentations. Cap.2, p.33, **Fermented Beverage Production**. 2. ed. by edited LEA, A. G. H.; PIGGOT, J. R., 2003.
- BLANCO GOMIS, D.; GUTIÉRREZ ALVAREZ M. D.; NAREDO, L. S.; MANGAS ALONSO, J. J. High-Performance Liquid Chromatographic Determination of Furfural and Hydroxymethylfurfural in Apple Juices and Concentrates. **Chromatographia**, v. 32, 1991.

BORTOLETTO, A. M.; ALCARDE, A. R. Congeners in sugar cane spirits aged in casks of different woods. **Food Chemistry**, v. 139, p. 695-701, 2013.

BORTOLETTO, A. M.; ALCARDE, A. R.; Aging marker profile in cachaça is influenced by toasted oak chips. **Journal of the Institute of Brewing**, v.121, p.70-77, 2015.

BORTOLETTO, A. M.; ALCARDE, A. R.; Congeners in sugar cane Spirits aged in casks of different woods. **Food Chemistry**, v. 139, p. 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.; FABRIS, D. CARVALHO, D.; TEIXEIRA, E. D. JANUZZI, F.; BARRETO, G.; PALMA, J.; ZANIOL, L.; TAVARES, T. Mapa da cachaça. 2. ed. São Paulo, 2014, p. 18-23.

BORTOLETTO, A.M.; ALCARDE, A. R. Assessment of chemical quality of Brazilian sugar cane spirits and cachaças. **Food Control**, v. 54, p.1-6, 2015.

BOSCOLO, M. **Estudo sobre envelhecimento de aguardente de cana-de-açúcar**. 1996. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996. Acesso em: 29 out. 2024.

BOSCOLO, M.; BEZERRA C. W. B.; CARDOSO, D. R.; LIMA NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Identification and Dosage by HRGC of Minor Alcohols and Esters in Brazilian Sugar-Cane Spirit. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 1, p. 86-90, 2000.

BOZA, Y.; HORII, J. Influência do grau alcoólico e da acidez do destilado sobre o teor de cobre na aguardente de cana. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, v. 18, n. 1, p. 85-94, 2000.

BRAGA, M. V. F.; KIYOTANI, I. B. A cachaça como patrimônio: turismo cultura e sabor. **Revista de Turismo Contemporâneo - RTC**, v. 3, n. 2, p. 254- 275, 2015.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 13, de 30 de junho de 2005. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, 30 jun. 2005. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-mapa-n-539-de-28-de-outubro-de-2024-453828778>. Acesso em: 01 nov. 2024.

CALLEGARI-JACQUES, S. M. Bioestatística: princípios e aplicações. Porto Alegre: Artmed. 255 p.

CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B.; Análise da aceitação de aguardentes de cana por testes afetivos e mapa de preferência interno. **Food Science Technology**, v. 20, 32-36, 2000.

CARDOSO, Maria das Graças. Produção de aguardente de cana. 3. ed. Lavras: UFLA, 2013.

CARUSO, M. S. F.; NAGATO, L. A. F.; ALABURDA, J. Avaliação do teor alcoólico e componentes secundários de cachaças. **Revista Instituto Adolfo Lutz**. v. 67, n. 1, p. 28-33, 2008.

- CARVALHO, D. G.; RANZAN, L.; TRIERWEILER, L. F.; TRIERWEILER, J. O. Determination of the concentration of total phenolic compounds in aged cachaça using two-dimensional fluorescence and mid-infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 329, n. 127142, 2020.
- CHREEM, D. R.; RIACHI, L. G.; MOREIRA, R. F. A.; DE MARIA, C. A. B. A study of the ethyl carbamate level in cachaça samples. **International Food Research Journal**, v. 22, n. 1, p. 351 – 355, 2015.
- CORASSA, S. A.; NARDI, M. C. C. Determinação de cobre em amostras de cachaça artesanal produzidas na região de Itapira-SP. **Segurança alimentar e nutricional**, cap.14, p. 151-164, 2023.
- CORBION, C.; SMITH-RAVIN, J.; MARCELIN, O.; BOUAJILA, J. An Overview of Spirits Made from Sugarcane Juice. **Molecules** **2023**, v. 28, 6810, 2023.
- CORRÊA, A. C.; BORTOLETTO, A. M.; SILVELLO, G. C.; ALCARDE, A. R. Novel distilled spirits obtained from combinations of fermented sugarcane juice and malted barley wort. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 127, p. 189-195, 2021.
- DATO, M. C. F.; JÚNIOR, J. M. P.; MUTTON, M. J. R. Analysis of the secondary compounds produced by *Saccharomyces Cerevisiae* and wild yeast strains during the production of the “cachaça”. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 36, p. 70-74, 2005.
- FARIA, A. C. R. **Obtenção e avaliação fermentativa de mutantes de *Saccharomyces cerevisiae* para a produção de cachaça**. 2014. 46 p. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola – Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, 2014.
- FARIA-OLIVEIRA, F.; PUGA, S.; FERREIRA, C. Yeast: World’s Finest Chef. **Food Industry**. Edit. Innocenzo Muzzalupo, cap.23 p.520, 2013
- FERREIRA, A. R. **Testes de normalidade: Um estudo comparativo**. 2022. 36 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Estatística) - Instituto de Matemática e Estatística, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2022.
- FERREIRA, R. J.; ROSA, T. R.; RIBEIRO, J.; BARTHUS, R. C. Simultaneous metal determination in artisanal cachaça by using voltammetry and multivariate calibration. **Food Chemistry**, v. 314, 2020.
- FRANÇA, N.; SÁ, O. R.; FIORINI, J. E. Avaliação da qualidade da cachaça artesanal produzidas no município de Passos (MG). **Ciência et Praxis**, v. 4, n. 7, p. 47- 50, 2011.
- GALINARO, C. A.; OHE, T. H. K.; SILVA, A. C. H.; SILVA, S. C.; FRANCO, D. W. Cyanate as na Active Precursor of Ethyl Carbamate Formation in Sugar Cane Spirits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 63, p. 7415-7420, 2015.
- GARBIN, R.; JUNIOR, S. B.; MONTANO, M. A. Níveis de cobre em amostras de cachaça produzidas na região noroeste do Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência Rural**, v. 35, n. 6, p. 1436-1440, 2005.
- GARCIA-MORENO, M. V.; SÁNCHEZ-GUILLÉN, M. M.; DELGADO-GONZÁLEZ, M. J.; DURÁN-GUERRERO, E.; RODRÍGUEZ-DODERO, M. C.; GARCIA-BARROSO, M.;

GUILLÉN-SÁNCHEZ, D. A. Chemical content and sensory changes of Oloroso Sherry wine When aged with four different wood types. **LWT- Food Science and Technology**, v. 140, n. 11076, 2021.

GERK, A.; LIMA, M.; ARKHAN, L.; MARTINS, J. 200 anos-200 cachaças: a evolução da cachaça, da independência aos dias de hoje, contada em 200 rótulos. 1. ed. Campinas-SP: PCN Comunicação, 2022.

GÓES-FAVONI, S. P.; MONTEIRO, A. C. C.; DORTA, C.; CRIPPA, M. G.; SHIGEMATSU, E. Fermentação alcoólica na produção de etanol e os fatores determinantes do rendimento. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 9, n. 4, p.285-296, 2018.

IBRAC – Instituto Brasileiro de Cachaça: Mercado da cachaça 2022. Disponível em: <http://ibrac.net/>. Acesso em 16 de outubro de 2024.

LABANCA, R. A., GLÓRIA, M. B. A., GOUVEIA, V. J. P., AFONSO, R. J. de C. Determinação dos teores de cobre e grau alcoólico em aguardentes de cana produzidas no estado de Minas Gerais. **Química Nova**, v. 29, n. 5, 1110-1113, 2006.

LEE, F. A. Basic Food Chemistry. 2. Ed. Geneva, New York: Springer, 1983.

LIMA NETO, B. S.; BEZERRA, C. W. B.; POLASTRO, L. R.; CAMPOS, P.; NASCIMENTO, R. F.; FURUYA, S. M. B.; FRANCO, D. W. O cobre em aguardentes brasileiras: sua quantificação e controle. **Química Nova**, v. 17, n. 3, 1994.

LIMA, C. M. G., BENOSO, P., PIEREZAN, M. D., SANTANA, R. F., HASSEMER, G. de S., ROCHA, R. A., NORA, F. M. D., VERRUK, S., CAETANO, D., GANDARA, J. S. A state-of-the-art review of the Chemical composition of sugarcane Spirits and current advances in quality control. **Journal of Food Compositions and Analysis**, v. 106, 2022.

LOPES, M. de M.; CASTELO BRANCO, V. T. F.; SOARES, J. B. Utilização dos testes estatísticos de Kolmogorov-Sminov e Shapiro-Wilk para verificação da normalidade para materiais de pavimentação. **Transportes**, v. 21, n. 1, p. 59-66, 2013.

MASSON, J.; CARDOSO, M. das G.; VILELA, F. J.; PIMENTEL, F. A.; MORAIS, A. R.; ANJOS, J. P. Parâmetros físico-químicos e cromatográficos em aguardentes de cana queimada e não queimada. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, n. 6, p. 1805-1810, 2007.

MASSON, J.; CARDOSO, M. G.; ZACARONI, L. M.; ANJOS, J. P.; SACKZ, A. A.; MACHADO, A. M. R.; NELSON, D. L. Determination of acrolein, ethanol, volatile acidity, and Copper in different samples of sugarcane Spirits. **Ciência e Tecnologia Alimentar**, v. 32, n. 3, p. 568 – 572, 2012.

MELO, T. S.; MAGALHÃES, A. E. M.; MACÊDO, L. S.; SIQUEIRA, L. C. S.; LIMA, L. E. B.; SOUZA, T. H. S.; Brazilian aguardente and cachaça, from history to modern processing: The Evolution of artisanal drink to a quality product. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 10, p. 95093-95111, 2021.

MENDES FILHO, N. E.; MOUCHREK FILHO, V. E.; CASTRO, A. C.; MARTINS, V. M. C.; SOUZA, J. M. T. Caracterização de aguardentes artesanais de cana-de-açúcar produzidas

nas regiões de Alpercatas e Sertão Maranhense. **Revista Virtual de Química.**, v. 8, n. 5, p. 1421 – 1432, 2016.

MIRANDA, A.; PEREIRA, V. PONTES, M.; ALBUQUERQUE, F.; MARQUES, J. C. Acetic acid and ethyl acetate in madeira wines: Evolution with ageing and assessment of the odour rejection threshold. **Ciência e Tecnologia Vitivinícola.** v. 32, n. 1, p. 1-11, 2017.

MIRANDA, M. B.; MARTINS, N. G. S.; BELLUCO, A. E. S.; HORII, J. ALCARDE, A. R. Perfil físico-químico de aguardente durante envelhecimento em tonéis de carvalho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28 (Supl.):p. 84-89, dez. 2008.

MIRANDA, M. B.; MARTINS, N. G. S.; BELUCCO, A. E. S.; HORII, J.; ALCARDE, A. R. Qualidade química de cachaças e de aguardentes brasileiras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 897 – 901, out/dez. 2007.

MOREIRA, R. F. A.; NETTO, C. C.; de MARIA, C. A. B. A fração volátil das aguardentes de cana produzidas no Brasil. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1879-1826, 2012.

MORETTIN, P. A.; BUSSAB, W. de O. Estatística Básica. 9. Ed. São Paulo: Saraiva, 2017. 554 p.

NASCIMENTO, E. S. P.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. Comparação de técnicas de determinação de ésteres em cachaça. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2323-2327, 2009.

NASCIMENTO, R. F.; CARDOSO, D. R.; LIMA NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Determination of Acids in Brazilian Sugar Cane Spirits and Other Alcoholic Beverages by HRGC-SPE. **Chromatography.** v. 48, p. 11-12, 1998.

NASCIMENTO, R. F.; MARQUES, J. C.; LIMA NETO, B. S.; De KEULEKEIRE D.; FRANCO, D. W. Qualitative and Quantitative high-performance liquid chromatographic analysis of aldehydes in Brazilian sugar cane spirits and Other distilled alcoholic beverages. **Journal of Chromatography.** v. 782, p. 13-23, 1997.

NEVES, E. A.; OLIVEIRA, A.; FERNANDES, A. P.; NÓBREGA, J. A. Simple and efficient elimination of cooper (II) in sugar-cane Spirits. **Food Chemistry.** v. 101, p. 33-36. 2007.

NYKANEN, L., NYKANEN, I. Distilled Beverages. **Volatile Compounds in Foods and Beverages.** 1. ed. p.548-580. Edited by Henk Maarse, 1991.

ODELLO, L.; BRACESCHI, G. P.; SEIXAS, F. R. F.; SILVA, A. A.; GALINARO, A.; FRANCO, D. W. Avaliação sensorial de cachaça. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p.1839-1844, 2009.

OLIVEIRA, A. C. D.; OLIVEIRA, C. A. F.; KAMIMURA, E. S. Microbial contamination in the ethanol and cachaça fermentation process: impact and applications. **Food Science and Technology**, v. 43, 80422, 2023.

OLIVEIRA, S.; FERNANDES, D. D. de SOUZA & GERMANO VÉRAS. Overview of Analytical Techniques Associated with Pattern Recognition Methods in Sugarcane Spirits Samples. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v.v49, n. 6, 477-487, 2019.

OZTUNA, D.; ELHAN, A. H.; TUCCAR, E. Investigation of Four Different Normality Tests in Terms of Type 1 Error Rate and Power under Different Distributions. **Turkish Journal of Medical Science**: v. 36, n. 3, p. 171-176, 2006.

PARAZZI, C.; ARTHUR, C. M.; LOPES, J. J. C.; BORGES, M. T. M. R.; Avaliação e caracterização dos principais compostos químicos da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de carvalho (*Quercus sp.*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 28, 193-199, 2008.

PARK, S-R.; HA, S.D.; YOON, J-H.; LEE, S-Y.; HONG, K-P.; LEE, E-H.; YEOM, H-J.; YOON, N-G.; BAE, D-H. Exposure to ethyl carbamate in alcohol-drinking and nondrinking adults and its reduction by simple charcoal filtration. **Food Control**, v. 20, p. 946-952, 2009.

PEREIRA, N. E.; CARDOSO, M. G.; AZEVEDO, S. M. A.; MORAIS, A.R.; FERNANDES, W.; AGUIAR, P. M. Compostos secundários em cachaças produzidas no estado de Minas Gerais. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 27, n. 5, p. 1068-1075, 2003.

PÉRES, L. O.; LI, R. W. C.; YAMAUCHI, E. Y.; LIPPI, R.; GRUBER, J. Conductive polymer gas sensor for quantitative detection of methanol in Brazilian sugar-cane spirit. **Food Chemistry**, v. 130, p.1105-1107, 2012.

PORTUGAL, C. B.; ALCARDE, A. R.; BOTOLETO, A. M.; SILVA, A. P. The role of spontaneous fermentation for the production of cachaça: a study of case. **European Food Research and Technology**, v. 242, 1587-1597, 2016.

RATKOVICH, N.; ESSER, C.; de RESENDE MACHADO, A. M.; MENDES, B. de A.; CARDOSO, M. das G. The Spirit of Cachaça Production: Na Umbrella Review of Processes, Flavour, Contaminants and Quality Improvement. **Foods** **2023**, v. 12, 3325, 2023.

RECHE, R. V.; FRANCO, D. W. Distinção entre cachaças destiladas em alambiques e em colunas usando quimiometria. **Química Nova**, v. 32, n. 2, 332-336, 2009.

RECHE, R. V.; LEITE NETO, A. F.; SILVA, A. A.; GALINARO, C. A.; OSTI, R. Z.; FRANCO, D. W. Influence of Type of Distillation Apparatus on Chemical Profiles of Brazilian Cachaças. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 55, n. 16, p. 6603-6608, 2007.

RIBEIRO, M. L. D.; FERREIRA, O. E.; TEIXEIRA, V.; MUTTON, M. A.; MUTTON, M. J. R. Tratamento físico-químico do caldo de cana produz cachaça de qualidade. **Revista Ciência Agronômica**, v. 48, n. 3, p. 458-463, 2017.

ROCHA, S. A. N.; DANTAS, A. F.; JAEGER, H. V.; COSTA, A. C. S.; LEÃO, E. dos S.; GONÇALVES, M. R. Spectrofotometric determination of copper in sugar cane spirit using biquinoline in the presence of ethanol and Triton X-100. **Spectrochimica Acta Part A** 71. P. 1414-1418, 2008.

RODRIGUES, L. M. A.; SILVA, A. G.; CONSTANT, P. B. L.; OLIVEIRA, C. P.; CARVALHO, A. G. Uma dose de história: cachaça de alambique e aguardente de coluna. **Revista de História Social e Práticas de Ensino**, v. 2, n. 2, p.90-108, 2019.

SANTIAGO, W. D. CARDOSO, M. das G.; ZACARONI, L. M.; ANJOS, J. P.; MACHADO, A. M. R.; MENDONÇA, J. G. P. Perfil físico-químico e quantificação de compostos fenólicos e acroleína em aguardentes de cana-de-açúcar armazenadas em tonéis de diferentes madeiras. **Científica**, v. 40, n. 2, p. 189-197, 2012.

SERAFIM, F. A. T.; BUCHVISIER, S. F.; GALINARO, C. A.; FRANCO, D. W.; NOVAES, F. V. Ácidos orgânicos em aguardentes produzidas em alambique e em coluna. **Química Nova**, v. 34, n. 1, 28-32, 2011.

SERAFIM, F. A. T.; GALINARO, C. A.; SILVA, A. A.; BUCHVISER, S. F.; NASCIMENTO, E. S. P.; NOVAES, F. V.; FRANCO, D. W. Quantitative Chemical Profile and Multivariate Statistical Analysis of Alembic Distilled Sugarcane Spirit Fractions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 8, p. 1506-1514, 2012.

SERAFIM, F. A. T.; LANÇAS, F. M. Sugarcane Spirits (cachaça) quality assurance and traceability: na analytical perspective. **Production and Management of Beverages**, cap. 11, p.335-359, 2019.

SERAFIM, F. A. T.; SILVA, A. A. S.; GALINARO, C. A.; FRANCO, D. W.; Comparação do perfil químico entre cachaças de um mesmo vinho destiladas em alambiques e em colunas. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1412-1416, 2012.

SILVA, A. A.; NASCIMENTO, E. S. P.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. Coumarins and phenolic fingerprints of oak and Brazilian woods extracted by sugarcane spirit. **Journal of Separation Science**, v. 32, 3681-3691, 2009.

SILVA, A. P.; SILVELLO, G. C.; BORTOLETTO, A. M.; ALCARDE, A. R. Composição química de aguardente de cana obtida por diferentes métodos de destilação. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 23, 2020.

SOUZA, L. M. de S.; ALCARDE, A. R.; LIMA, F. V.; BORTOLETTO, A. M. Produção de Cachaça de Qualidade. **USP- ESALQ-Casa do Produtor Rural**, 2013.

SOUZA, L. M.; FERREIRA, K. S.; PASSONI, L. C.; BEVITORI, A. B.; MELO, K. V.; VIANA, A. R. Teores de compostos orgânicos em cachaças produzidas na região norte fluminense – Rio de Janeiro. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2304-2309, 2009.

STANBURY, P. F.; WHITAKER, A.; HALL, S. J. Principles of Fermentation Technology. 2. ed. New York, Elsevier Science, 1995.

VENTURINI-FILHO, Waldemar Gastoni. Bebidas Alcoólicas: Ciência e Tecnologia. v. 1, 2. ed. Blucher, 2013.

VIANA, E. J.; TAVARES, I. M. C.; RODRIGUES, L. M. A.; CARDOSO, M. G.; JÚNIOR, J. C. B.; GUALBERTO, S. A.; OLIVEIRA, C. P.; Avaliação de compostos tóxicos e parâmetros de qualidade em aguardente de cana envelhecida. **Research on Society and Development**, v. 9, n. 8, e.395985544, 2020.

VILELA, A. F.; OLIVEIRA, L. S. C.; MUNIZ, M. B.; MÉLO, B. C. A.; FIGUEIREDO, M. J.; NETO, J. M. V. Assessment of sensory and physical-chemical quality, and potential for

certification of cachaças from the state of Paraíba, Brazil. **Food Science and Technology**, v. 41, n. 3, p. 661-668, 2021.

VOLPE, T. C.; BONA, E.; VITÓRIO, A. C. Avaliação das características físico-químicas da cachaça industrial e artesanal comercializadas no centro norte paranaense. **Revista Brasileira de Pesquisa em Alimentos**, v. 4, n. 2, p. 55-65, 2013.

WANG, L.; CHEN, S.; XU, Y. Distilled beverage aging: A review on aroma characteristics, maturation mechanisms, and artificial aging techniques. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 22, p. 502-534, 2023.

ZACARONI, L. M.; CARDOSO, M. G.; SACZK, A. A.; SANTIAGO, W. D.; ANJOS, J. P.; MASSON, J.; DUARTE, F. C.; NELSON, D. L. Caracterização e quantificação de contaminantes em aguardentes de cana. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 320-324, 2011.

ZACARONI, L. M.; MAGRIOTIS, Z. M.; CARDOSO, M. G.; SANTIAGO, W. D.; MENDONÇA, J. G.; VIEIRA, S. S.; NELSON, D. L. Natural clay and commercial activated charcoal: Properties and application for the removal of copper from cachaça. **Food Control**, v. 47, p. 536-544, 2015.

ZHAO, X.; DU, G.; ZOU, H.; FU, J.; ZHOU, J.; CHEN, J. Progress in preventing the accumulation of ethyl carbamate in alcoholic beverages. **Trends in Food Science & Technology**, v. 32, p. 97-107, 2013.