Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz De Queiroz”

Caracterização química e sensorial do grau de maturação de cachaça
envelhecida em tonéis novos de carvalho: avaliação dos compostos fenólicos
marcadores de envelhecimento

Mariana Costa de Castro

Dissertação apresentada para obtenção de título de
Mestra em Ciências. Área de concentração: Ciência e
Tecnologia de Alimentos

Piracicaba
2020

Mariana Costa de Castro
Bacharela em Biotecnologia

Caracterização química e sensorial do grau de maturação de cachaça envelhecida em
tonéis novos de carvalho: avaliação dos compostos fenólicos marcadores de
envelhecimento

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. **ANDRÉ RICARDO ALCARDE**

Dissertação apresentada para obtenção de título de
Mestra em Ciências. Área de concentração: Ciência e
Tecnologia de Alimentos.

Piracicaba
2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP

Castro, Mariana Costa

Caracterização química e sensorial do grau de maturação de cachaça envelhecida em tonéis novos de carvalho: avaliação dos compostos fenólicos marcadores de envelhecimento / Mariana Costa de Castro. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2020.

89 p.

Dissertação (Mestrado) - - USP / Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Cachaça 2. Carvalho 3. Tosta 4. Envelhecimento 5. Compostos fenólicos
I. Título

DEDICATÓRIA

Dedico a todos os produtores, consultores, amadores e entusiastas de cachaça.

AGRADECIMENTOS

Ao querido mestre Jesus e todas as energias da natureza que me guiaram nesta caminhada.

A minha mãe Raquel, ao meu pai, Breno, e madrastra, Luciene, por me ensinarem através do amor o valor da vida e dos estudos, por me apoiarem a todo e qualquer momento. Vocês são o tripé que me sustenta.

A minha querida avó, Maria, por estar presente nos meus pensamentos e por ter me incentivado sempre a estudar e buscar meus objetivos.

Aos meus tios Sayonara e José Claudio pelo suporte e apoio, pelas conversas e incentivo.

A toda minha família Tia Cinara, Tio Flávio, Tia Rê, Flora, Kaike, Pétala e Miguel que, apesar da distância, se fizeram presente a todo momento. Agradeço as orações e boas energias enviadas.

A minha prima Clara que como irmã sempre me ouviu, me acalmou e apoiou nos momentos mais difíceis.

Ao meu orientador, professor André, pela oportunidade e confiança depositada, essenciais para meu desenvolvimento pessoal e acadêmico.

Aos amigos que além de tornarem mais leve e divertida a vivência no Laboratório de Tecnologia e Qualidade de Bebidas, me ajudaram em toda realização deste projeto: Alice, Aline Nasc., Amanda, Bianca, Gabi, Karine, Maitê, Marcelo, Milícia, Nicolas, Paulinho, Thiago, Zoé e, em especial Aline, Carol e Giovanni que tanto me ensinaram e contribuíram.

Às minhas antigas e eternas amigas Bárbara, Clara Diniz, Clarissa, Nane e Larissa pelos momentos de descontração e apoio, mesmo distantes.

Às amigas da pós-graduação: Lais, Luiza, Marcela, Mafiosa e Maryane pela companhia, pelos almoços e cafés, pelas conversas e gargalhadas, por todos os momentos.

Aos meus pets, companheiros de todos os dias, Growler e Moscou.

Aos funcionários do departamento Dito, Joana, Pedrinho, Rose e Silvino pela prontidão, simpatia e auxílio concedido.

Aos professores e professoras das disciplinas da PG por todo conhecimento compartilhado.

Aos membros da banca examinadora pela disponibilidade e contribuições.

Aos provadores que participaram da análise sensorial.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES) pela bolsa concedida – processo 88882.378378/2019-01.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) – processo 2016/23211-5

BIOGRAFIA

Biotechnologista pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), com ênfase em processos agroindustriais. Durante a graduação, realizou pesquisas sobre fermentação, tecnologia e qualidade química de bebidas e análise sensorial. Em 2016 iniciou as atividades no Laboratório de Tecnologia e Qualidade de Bebidas na Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ/USP) como estagiária. Durante o estágio, acompanhou pesquisas com cachaça, gin e cerveja. Desenvolveu atividades com cromatografia líquida e gasosa para análise química de bebidas. Concluiu a graduação em 2017 e iniciou o mestrado em 2018 em Ciência e Tecnologia de Alimentos atuando na área de envelhecimento de cachaça.

EPÍGRAFE

*Não se acostume com o que não o faz feliz,
revolte-se quando julgar necessário.
Alague seu coração de esperanças, mas não
deixe que ele se afogue nelas.
Se achar que precisa voltar, volte!
Se perceber que precisa seguir, siga!
Se estiver tudo errado, comece novamente.
Se estiver tudo certo, continue.
Se sentir saudades, mate-a.
Se perder um amor, não se perca!
Se o achar, segure-o!*

(Fernando Pessoa)

SUMÁRIO

RESUMO	9
ABSTRACT	10
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	13
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO	15
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1. Cachaça.....	19
2.1.1. Mercado e perspectivas.....	19
2.1.2. Definição e processo de produção de cachaça envelhecida	19
2.2. Envelhecimento.....	21
2.2.1. Química da madeira	21
2.2.2. Química do envelhecimento de destilados.....	23
2.2.3. Congêneres de maturação	25
2.2.4. Tanoaria	27
2.2.5. Carvalho	28
2.2.6. Influência da tosta.....	29
2.3. Análise sensorial	30
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	33
3.1. Cachaça.....	33
3.2. Envelhecimento.....	34
3.3. Análises físico-químicas	34
3.3.1. Compostos fenólicos totais	34
3.3.2. Compostos de envelhecimento por cromatografia líquida (HPLC)	35
3.4. Análises sensoriais	35
3.4.1. Condições do teste	35
3.4.2. Napping – Ultra Flash Profile	36
3.4.2.1. Etapa preliminar.....	37
3.4.2.2. Seleção dos descritores sensoriais	37
3.4.2.1. Etapa conclusiva	39
3.5. Análise estatística dos dados.....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1. Análises físico-químicas.....	43
4.1.1. Compostos fenólicos totais	43
4.1.2. Congêneres de maturação	44
4.1.2.1. Análise univariada	44
4.1.2.2. Análise multivariada	55
4.2. Análises sensoriais	61
4.2.1. Análise sensorial preliminar.....	61
4.2.1.1. Painel especialista	61
4.2.1.2. Painel consumidor.....	63
4.2.1.3. Consumidores vs. especialistas.....	64
4.2.2. Análise sensorial conclusiva	66

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	71
REFERÊNCIAS.....	73
ANEXOS.....	89

RESUMO

Caracterização química e sensorial do grau de maturação de cachaça envelhecida em tonéis novos de carvalho: avaliação dos compostos fenólicos marcadores de envelhecimento

Para agregar qualidade à cachaça após o processo de produção, torna-se fundamental o envelhecimento em tonéis de madeira a fim de ampliar o perfil químico e sensorial. A determinação do grau de maturação do destilado é influenciada por diversos fatores, dentre os quais se destacam em importância: a espécie de madeira usada na fabricação do barril, a aplicação ou o grau de queima interna da madeira e o tempo de envelhecimento. O grau de maturação do destilado pode ser determinado através da concentração e das relações entre os compostos fenólicos marcadores de envelhecimento extraídos da madeira do barril. No entanto, ainda não há estudos específicos para cachaça. O objetivo desse estudo foi caracterizar o processo de envelhecimento de cachaça por meio da análise do mecanismo de degradação da lignina durante a maturação da bebida em tonéis novos de carvalho, visando a estabelecer a relação entre a idade do destilado e os compostos fenólicos extraídos da madeira. Foram estudadas cachaças envelhecidas por 60 meses em barris de diferentes espécies de carvalho (francês e americano) com tostas média e forte. Esses parâmetros ainda não haviam sido explorados conjuntamente como fator de comparação entre cachaças envelhecidas. Os congêneres de envelhecimento analisados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) foram: ácido gálico, 5-hidroximetilfurfural, furfural, vanilina ácido vanílico, ácido sirínico, sirinaldeído, coniferaldeído e sinapaldeído. A tosta forte favoreceu a extração e consequente evolução dos compostos de envelhecimento. Cachaças envelhecidas em barris de carvalho com maior intensidade de tosta ou tempo de maturação obtiveram melhor resposta sensorial. O presente estudo indica que cachaças envelhecidas por cinco anos em barris novos tem qualidade química semelhante a destilados envelhecidos por 20 anos em barris reutilizados.

Palavras-chave: Aguardente de cana-de-açúcar, Envelhecimento, Carvalho, Tosta, Compostos fenólicos, Análise sensorial

ABSTRACT

Chemical and sensory characterization of the maturation degree of cachaça aged in new oak casks: evaluation of aging markers phenolic compounds

In order to add quality to cachaça, aging in wooden casks is essential to increase the chemical and sensory profile. The determination of the degree of maturation is influenced by several factors, which stand out in importance: the wood species used to manufacture the barrels, the application or the degree of internal toast of the wood and the aging time. The degree of maturation can be determined using the concentration and relationships between the phenolic compounds aging markers extracted from the wood. However, there are no specific studies for cachaça. The objective of this study was to characterize the aging process of cachaça by analyzing the mechanism of lignin degradation during the maturation in new oak barrels, aiming to establish the relationship between the distillate age and phenolic compounds extracted from wood. Cachaça aged 60 months in barrels of different oak species (French and American) with medium and strong toasts were studied. These parameters had not yet been explored together as a comparison factor between aged cachaça. The aging compounds analyzed by HPLC were: gallic acid, 5-hydroxymethylfurfural, furfural, vanillin, vanillic acid, syringic acid, syringaldehyde, coniferaldehyde and synapaldehyde. Toast positively affected the faster evolution of aging compounds. Cachaças aged in oak barrels with toasted or longer maturation had better sensory response. The present study compares cachaça aged for 5 years in new barrels to the chemical quality of distillates aged for 20 years in reused barrels.

Keywords: Brazilian distilled spirit, Aging, Oak, Toast, Phenolic compounds, Sensory analysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma do processo de produção de cachaça.	20
Figura 2. Composição macromolecular da madeira.	22
Figura 3. Estrutura química dos marcadores de envelhecimento originados pela degradação da lignina e seus descritores sensoriais.	24
Figura 4. Etapas do processo de fabricação de barril.	28
Figura 5. Desenho experimental.	34
Figura 6. Evolução da concentração de compostos fenólicos totais (em mg de ácido gálico l ⁻¹) em cachaça envelhecida em diferentes barris de carvalhos.	43
Figura 7. Evolução da concentração dos principais compostos fenólicos marcadores do envelhecimento de cachaça: ajuste à equação linear.	52
Figura 8. Evolução da concentração do ácido sirínico durante o período de envelhecimento para cada tratamento estudado: ajuste à equação linear.	53
Figura 9. Evolução da concentração dos principais aldeídos e ácidos fenólicos durante o envelhecimento.	54
Figura 10. Evolução da concentração dos principais aldeídos e ácidos fenólicos durante o envelhecimento para cada tratamento: carvalho francês com tosta forte (NF), carvalho francês com tosta média (NM) e carvalho americano com tosta média (TM).	54
Figura 11. Soma dos ácidos vanílico e sirínico para carvalho francês tosta média (NM); carvalho francês tosta forte (NF) e carvalho americano tosta média (TM).	55
Figura 12. <i>Screen plot</i> da variância obtida para cada dimensão gerada pela análise fatorial múltipla (AFM).	56
Figura 13. Dendograma da análise de agrupamento (cluster) das amostras de cachaça envelhecidas em diferentes barris de carvalho incluídos os resultados dos valores médios de cada classe estabelecida por cernisev (2016).	57
Figura 14. Contribuição das razões entre os compostos fenólicos marcadores de envelhecimento nas dimensões 1 e 2.	58
Figura 15. Contribuição dos congêneres de maturação nas dimensões 1 e 2 da afm.	59
Figura 16. Distribuição dos tratamentos estudados em função do tempo de envelhecimento nas dimensões 1 e 2 incluídos os valores médios de cada classe estabelecida por cernisev (2016).	60
Figura 17. Distribuição dos indivíduos estudados em função da espécie de madeira nas dimensões 1 e 2 incluídos os valores médios de cada classe estabelecida por cernisev (2016).	60
Figura 18. Distribuição dos indivíduos estudados em função do nível de tosta nas dimensões 1 e 2 incluídos os valores médios de cada classe estabelecida por cernisev (2016).	61
Figura 19. Representação gráfica por análise fatorial múltipla do posicionamento e descritores sensoriais realizado pelos especialistas.	62
Figura 20. Representação gráfica por análise fatorial múltipla do posicionamento e descritores sensoriais realizado pelos consumidores.	64

Figura 21. Representação gráfica dos painéis por análise fatorial múltipla.	65
Figura 22. Comparação entre elipses de confiança para painel especialista (a) e consumidor (b).	65
Figura 23. <i>Screen plot</i> da variância obtida para cada dimensão gerada pela análise fatorial múltipla (AFM).	66
Figura 24. Representação das amostras de cachaças envelhecidas em diferentes barris de carvalho, com diferentes tempos de envelhecimento nas dimensões 1 e 2.	67
Figura 25. Representação das amostras de cachaças envelhecidas em diferentes barris de carvalho, com diferentes tempos de envelhecimento nas dimensões 1 e 3.	67
Figura 26. Mapa de preferência gerado a partir de coordenadas da análise de <i>napping</i> junto à avaliação hedônica (impressão global) sobre amostras de cachaças envelhecidas em barris com diferentes tostas e tempos.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Amostras de cachaça envelhecida selecionadas para avaliação sensorial.	36
Tabela 2. Descritores sensoriais levantados pelo painel de especialistas.	38
Tabela 3. Descritores sensoriais levantados pelo painel de consumidores.	39
Tabela 4. Lista de estímulos sensoriais utilizada para treinamento dos provadores na etapa conclusiva de análise sensorial.	41
Tabela 5. Evolução dos congêneres de maturação de cachaça envelhecida em barris de carvalho francês tosta média em mg /L.....	45
Tabela 6. Evolução dos congêneres de maturação de cachaça envelhecida em barris de carvalho francês tosta forte em mg /L.....	45
Tabela 7. Evolução dos congêneres de maturação de cachaça envelhecida em barris de carvalho americano tosta média em mg /L.....	46
Tabela 8. Congêneres de maturação de cachaça comercial envelhecida 3 anos em barris de carvalho em mg / L.	46
Tabela 9. Intervalo de concentração (mg/L), valores médios e razões entre os compostos fenólicos marcadores de envelhecimento de destilados de uva em função do tempo de maturação (CERNÍSEV, 2016).	50
Tabela 10. Valores médios (mg/L) dos compostos fenólicos encontrados em diversos destilados envelhecidos comerciais.....	51
Tabela 11. Coeficiente de determinação calculado por regressão linear da evolução dos compostos de envelhecimento derivados da lignina.	52
Tabela 12. Contribuição das variáveis aos componentes principais (%) e $\cos^2$ para as dimensões 1, 2 e 3.....	58

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

O envelhecimento em madeira tem sido usado há séculos para melhorar o aroma e o sabor de destilados e se tornou parte indispensável do processo de produção de bebidas de alta qualidade, tais como *brandy*, *whisky*, *cognac*, *armagnac*, rum e cachaça.

Destilados recém produzidos são definidos sensorialmente como agressivos, alcoólicos, ásperos e amargos. O envelhecimento em barris de madeira aprimora as características sensoriais dessas bebidas, como resultado das reações inerentes de polimerização, esterificação, hidrólise e oxidação (ONISHI et al., 1977; LITCHEV, 1989). Os compostos fenólicos de baixo peso molecular, extraídos da madeira, influenciam a composição química e, consequentemente, as características sensoriais do destilado envelhecido, além de possuírem atividade antioxidante (CANAS et al., 2008; GOLDBERG et al., 1999).

Pode-se atrelar a técnica de envelhecimento de cachaça a três principais fatores: o primeiro seria atender à legislação no que diz respeito ao processo de envelhecimento. Numa segunda perspectiva, o envelhecimento está atrelado ao intuito de agregar valor e qualidade ao produto, pois atribui novas e diferenciadas características sensoriais. Por fim, o envelhecimento pode ser utilizado para corrigir defeitos decorrentes de más práticas de fabricação.

O carvalho francês é a madeira mais usada no mundo para o envelhecimento de bebidas (VAN JAARSVELD et al., 2009). Este gênero oferece grande complexidade aromática e possui características tecnológicas mais favoráveis para a confecção de barris, como resistência mecânica, porosidade e dureza (PÉREZ-COELLO et al., 1999). Porém, a produção está localizada nas zonas temperadas no hemisfério norte do planeta (LACROIX, 2006), o que demanda necessidade de importação de países europeus ou norte-americanos. Assim, somente pequena parte das cachaças são submetidas ao envelhecimento devido ao elevado custo do processo de importação, ao capital imobilizado durante o tempo de envelhecimento e à perda de volume do destilado. Uma possível solução para diminuir o custo seria a utilização de barris confeccionados por madeiras brasileiras. O carvalho foi utilizado neste trabalho pois se trata de um primeiro estudo do processo de envelhecimento em cachaça, sendo necessária a comparação com referenciais teóricos.

Nas tanoarias estrangeiras, as técnicas de queima/tosta do carvalho são práticas consagradas e visam a modificação do perfil sensorial da bebida. Esse procedimento é necessário para dar forma aos tonéis, bem como para modificar as estruturas moleculares da madeira, possibilitando melhor extração de compostos pelas bebidas durante o envelhecimento. Esse processo causa a degradação de polímeros, como polissacarídeos e polifenóis, proporcionando o surgimento de moléculas de aroma, que conferem sabor diferenciado ao produto (LEÃO, 2006).

O grau de degradação térmica da madeira influencia as características físicas (aumenta a superfície de contato do destilado com a da madeira) e químicas (degradação térmica dos compostos, surgimento de novos e aumento do teor de compostos extraíveis), e as características sensoriais da bebida (aumenta a complexidade aromática) (CHATONNET, 1989). A aplicação de queima/tosta na confecção de barris de madeiras nacionais vem sendo difundida por tanoeiros brasileiros, porém a carência de estudos científicos neste âmbito impede o direcionamento da técnica e o conhecimento dos efeitos proporcionados.

De acordo com o Padrão de Identidade e Qualidade (PIQ), “a cachaça envelhecida refere-se à bebida que contiver, no mínimo 50% de cachaça envelhecida em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 L, por período não inferior a um ano. Cachaça *premium* é o destilado 100% envelhecido em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 L, por um período mínimo de um ano. Cachaça *extra-premium* é aquela 100% envelhecida em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 L, por período mínimo de três anos”. No entanto, esta normativa não define o grau de uso do barril (novo ou reutilizado) (BRASIL, 2005).

Um projeto de Instrução Normativa (PORTARIA Nº 90, de 23 de agosto de 2016), elaborado pelo Ministério da Agricultura, esteve em consulta pública no ano de 2016 com novos procedimentos de controle do envelhecimento de cachaça. Nesta portaria, é considerado produto envelhecido somente aquele 100% envelhecido por um período não inferior a um ano. Porém, veda o uso de corantes somente para produtos denominados “*single barrel*”, aqueles que permanecem por no mínimo 5 anos em lote constituído de um único barril. Além disso, permite a utilização de uma ou mais espécies de madeira para confecção do barril. Apesar de ser considerado um grande avanço para a legislação referente ao envelhecimento de cachaça, este projeto possui algumas limitações e, consequentemente, não foi publicado no Diário Oficial da União (BRASIL, 2016).

A elucidação da ciência envolvida na maturação de destilados em madeira é considerada o desafio atual das pesquisas científicas em bebidas destiladas. Sendo assim o objetivo geral deste estudo foi caracterizar o grau de maturação de cachaça envelhecida mediante a quantificação e razões entre os compostos fenólicos marcadores de envelhecimento oriundos da degradação da lignina (sinapaldeído, siringaldeído, ácido sirínico, coniferaldeído, vanilina e ácido vanílico), bem como através da utilização de técnicas sensoriais que permitissem identificar semelhanças e diferenças entre os tratamentos testados.

Os objetivos específicos deste trabalho consistiram em analisar as vias de degradação da lignina (Guacil e Siringil), verificar diferentes tostas e espécies de carvalho; contrastar os resultados

com trabalhos anteriores, visando estabelecer correlação entre a composição fenólica dos destilados com diferentes tratamentos e o tempo de envelhecimento, e correlacionar os resultados das análises físico-químicas com as análises sensoriais em função das variáveis estudadas na pesquisa (madeira, tosta e tempo). A avaliação foi baseada em procedimentos analíticos ainda não explorados na literatura (barris novos com diferentes tostas e espécies de madeira) com o objetivo de ampliar a investigação do comportamento das principais moléculas em diferentes condições de envelhecimento.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Cachaça

2.1.1. Mercado e perspectivas

A cachaça, atualmente, é o segundo maior mercado de bebidas do Brasil, depois da cerveja e o terceiro destilado mais consumido no mundo, atrás apenas da Vodka e do Soju. No ano de 2018, a exportação de cachaça para 77 países gerou uma receita de 15 milhões de dólares. Os principais países de destino em valor foram Estados Unidos, Alemanha, Portugal e Itália e, em volume, Paraguai, Alemanha, Estados Unidos e França (IPEA; IBGE, 2019).

Dados do Instituto Brasileiro de Cachaça (IBRAC, 2019) e do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) mostram que a cadeia produtiva da cachaça movimenta 7,5 bilhões de reais no Brasil, gerando 600 mil empregos diretos e indiretos. O setor contempla cerca de mil estabelecimentos registrados, produzindo 800 milhões de litros anualmente, concentrados, em sua maioria, nos estados de São Paulo, Pernambuco, Minas Gerais e Paraíba.

A projeção da Euromonitor (2019) mostra que a Cachaça é a categoria que vai liderar o crescimento das vendas no setor de bebida nos próximos anos. Desde 2017, a bebida vem apresentando crescimentos em torno de 1% ao ano no volume global, porém, a expectativa é chegar a aproximadamente 3% de crescimento em 2023.

Estratégias para elevar a cachaça à categoria *premium* vêm sendo adotadas por empresas nacionais e multinacionais (SEBRAE, 2018). O aumento das perspectivas de venda pode ser justificado devido às mudanças no comportamento do consumidor com tendência no consumo de produtos desta categoria aliada à recuperação da economia brasileira. Os produtos *premium* englobam cachaças com alto valor agregado (maior grau de maturação, blends, embalagens personalizadas, lotes únicos, etc) destinadas a um público mais seletivo, tanto para o mercado interno quanto externo (CUNHA, 2018).

2.1.2. Definição e processo de produção de cachaça envelhecida

Cachaça é a denominação dada para o destilado produzido a partir do mosto fermentado de cana-de-açúcar, em território brasileiro, com graduação alcoólica de 38 a 48% v/v a 20°C (BRASIL, 2005). O processo de produção de cachaça envolve 3 etapas principais: preparo do mosto, fermentação e destilação (Figura 1) e, não obrigatoriamente, pode ser conduzida ao envelhecimento em tonéis de madeira.

O processo de produção de cachaça se inicia com o cultivo da cana-de-açúcar. Após a colheita, a matéria prima deve ser destinada para o processo de moagem, o qual deve ocorrer em no máximo 24 horas após o corte para se evitar perda da qualidade da cana devido à contaminação microbiológica (SOUZA et al., 2013).

A moagem da cana origina o mosto: caldo de cana com teor de sólidos solúveis (°Brix) ajustado por meio da diluição, pronto para receber o fermento. Durante a etapa de fermentação a levedura transforma os açúcares do mosto em etanol, CO₂ e compostos secundários (congêneres). Após terminada a fermentação origina-se o vinho, o qual deve ser conduzido imediatamente para a destilação. O processo de destilação consiste em separar, concentrar e selecionar compostos oriundos das etapas anteriores através das diferenças em seus pontos de ebulição e solubilidade. Quando realizada em alambiques, o vinho é separado em três porções: “cabeça” (primeira fração recolhida equivalente a 2% do volume de vinho colocado no alambique), “coração” (recolhida após a separação da primeira porção até 38% v/v de graduação alcoólica na saída do destilador) e “cauda” (restante da destilação do vinho após o recolhimento da cachaça até 14% v/v de teor alcoólico). A fração “coração” é a cachaça propriamente dita que pode ser padronizada para consumo ou conduzida ao envelhecimento (SOUZA et al., 2013).

Figura 1. Fluxograma do processo de produção de cachaça.

Fonte: Adaptado de Souza et al. (2013).

O envelhecimento caracteriza-se por diversas e importantes interações físico-químicas entre a madeira e o destilado. Mecanismos de extração de componentes fixos e oxidação de moléculas possibilitam a transformação contínua e a evolução do perfil sensorial da bebida (RAMIREZ-RAMIREZ, 2002). O surgimento do caráter amadeirado contribuiu para a riqueza e complexidade do buquê aromático e, conseqüentemente, resultou em produto com maior valor agregado (CONNER, 2003).

Durante o processo de envelhecimento, a composição fenólica da bebida é influenciada por fatores como teor alcoólico do destilado, entrada de oxigênio no barril e características físico-químicas da madeira. Para Singleton (1995) a extração máxima de sólidos a partir do carvalho é obtida a 55% v/v de etanol no destilado, porém, é importante que a concentração alcoólica não exceda 80% v/v pois pode levar a extrações excessivas de lipídios da madeira e comprometer a limpidez da bebida após engarrafamento (CONNER; REID; JACK, 2003).

A maturação de destilados em barril de madeira ocorre tipicamente entre 3 a 20 anos, porém, pode continuar por 50 anos ou mais. Durante esse processo o destilado extrai, preferencialmente, certos componentes da madeira. A composição química é o principal fator relacionado à qualidade do destilado envelhecido (CERNÍSEV, 2016).

2.2. Envelhecimento

2.2.1. Química da madeira

A composição química da madeira consiste em um polímero biológico tridimensional cujo arranjo da parede celular é constituído principalmente por componentes macromoleculares estruturais (celulose) e subestruturais (hemiceluloses e lignina) (Figura 2). Estes polímeros se comportam de maneira diferente quando em interação com a bebida (MASSON et al., 1996; MOUTINHO, 2008; KLOCK & ANDRADE, 2013). A região intercelular é formada principalmente por componentes de baixo peso molecular, constituintes secundários, denominados extrativos e cinzas (CONNER, 2003). A proporção destes compostos varia de acordo com a espécie de madeira.

A celulose é o componente majoritário da madeira, respondendo por aproximadamente metade do conteúdo total. É caracterizada como um polímero linear de alto peso molecular insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e álcalis diluídos, portanto, não produz efeito no processo de envelhecimento. As polioses (hemicelulose) estão associadas estreitamente à celulose e à lignina na parede celular, são compostos mais curtos que a molécula de celulose (menor grau

de polimerização) e consistem em unidades monoméricas de diferentes açúcares. Glucose, manose, galactose, xilose e arabinose são os principais constituintes. A lignina é o terceiro componente mais abundante da madeira. Possui estrutura tridimensional complexa formada por unidades de fenilpropano. Está relacionada com o aumento da rigidez das paredes celulares pois interpenetra as células vegetais. Em árvores mais rígidas como o carvalho, é formada pela polimerização de três precursores: álcoois coniferil, sinapil e p-cumaril (KLOCK et al., 2005; CONNER, 2003; CERNÍSEV, 2016).

O conhecimento da composição química da espécie de madeira utilizada não é suficiente para prever o comportamento do envelhecimento. As transformações da lignina durante o envelhecimento de destilados são um dos mais importantes fatores que influenciam a qualidade da bebida. O processo de degradação da lignina é muito complexo e é influenciado por vários fatores, tais como o tipo, a origem e a espécie da madeira; a tecnologia do processo de fabricação do barril (intensidade de tosta e tamanho); o número de usos do barril; o tempo de envelhecimento; a composição do destilado (acidez e teor alcoólico) e as condições ambientais (temperatura e umidade do ar) (MARCHE & JOSEPH, 1975; BALDWIN et al., 1967; JACKSON, 2008; GARDE-CERDÁN et al., 2010; MATRICARDI & WATERHOUSE, 1999; MILLER et al., 1992; PRIDA & PUECH, 2006; RODRIGUEZ-RODRIGUEZ & GÓMEZ-PLAZA, 2011; RODRIGUEZ-RODRIGUEZ & GÓMEZ-PLAZA, 2012; SPILLMAN et al., 2004). Neste sentido, a elucidação da ciência envolvida na maturação de destilados em madeira é considerada o desafio atual das pesquisas científicas em bebidas destiladas.

Figura 2. Composição macromolecular da madeira.

Fonte: Adaptado de Hoffmann et al. (1990).

A caracterização de destilados envelhecidos é difícil devido à complexidade da composição química, resultante da interação entre os componentes do destilado e a madeira do barril. A composição de destilados envelhecidos influencia as características de qualidade (especialmente aroma e sabor) as quais são originárias da decomposição, e posterior extração, das macromoléculas da madeira; reações entre os componentes da madeira e do destilado; reações entre os próprios componentes extraídos da madeira; reações entre os próprios componentes do destilado e a evaporação de compostos voláteis (VAN JAARSVELD & HATTINGH, 2012). De acordo com Rodríguez-Solana et al. (2014) destilados de uva envelhecidos em carvalhos de diferentes espécies e origens puderam ser diferenciados mediante o estudo de seus compostos fenólicos. Para os autores, outras variáveis, tais como nível de tosta do barril e tempo de contato entre o destilado e a madeira também devem ser considerados para estudo mais aprofundado da composição fenólica de destilados em função do tempo de envelhecimento.

2.2.2. Química do envelhecimento de destilados

A lignina é o principal constituinte da madeira que age sobre as bebidas destiladas durante o processo de maturação, originando os principais congêneres de maturação. Um estudo com Armagnac envelhecido 80 anos demonstrou que apenas uma pequena fração (3 a 5%) da lignina da madeira é dissolvida no destilado em contato com o barril (PUECH et al., 1989). A degradação da lignina e a oxidação dos componentes aromáticos extraídos, tais como aldeídos e ácidos, ocorrem durante a maturação originando os marcadores fenólicos.

A macromolécula de lignina apresenta ramificações de álcoois coniferílico (compostos guaiacol) e sinapílico (compostos siringol). O álcool coniferílico origina o coniferaldeído, que é convertido em vanilina, a qual, por sua vez, é oxidada e origina o ácido vanílico. O álcool sinapílico origina o sinapaldeído, que se transforma em siringaldeído, o qual é posteriormente oxidado a ácido sirínico (PUECH, 1981). Esses ácidos formados podem ser esterificados na presença de etanol formando, principalmente, vanilato de etila e siringato de etila. Estes compostos formados associam-se sensorialmente a “pimentas”, “especiarias”, “baunilha”, “cereja”, “amêndoas” e “floral” (Figura 3) (CHATONNET & DUBOURDIEU, 1998).

Figura 3. Estrutura química dos marcadores de envelhecimento originados pela degradação da lignina e seus descritores sensoriais.
Fonte: Adaptado de Cernîsev (2016).

Os ácidos p-cumárico e p-hidroxibenzóico, oriundos da oxidação do álcool p-cumárico, são encontrados, em pequenas quantidades, apenas em destilados extra-envelhecidos (>25 anos). Além desses aldeídos e ácidos, Puech et al. (1984) citaram também os ácidos ferrúlico e protocatéquico. O primeiro é formado pela oxidação do coniferaldeído. A formação do ácido protocatéquico ocorre por demetilação do ácido vanílico ou por oxidação do ácido p-hidroxibenzóico.

Glicerol e ácidos graxos (cáprico, láurico, mirístico e palmítico) geralmente encontrados em destilados envelhecidos, são originados pela hidrólise de triacilgliceróis da madeira e contribuem para o aroma, oleosidade e corpo da bebida (SAKA, 2000). A formação de ésteres também ocorre durante o envelhecimento, principalmente devido às reações de esterificação entre os álcoois e os ácidos da bebida (MASSON, et, al. 2007).

De acordo com Lee et al. (2001), ácidos aromáticos podem também ser convertidos em fenóis voláteis, tais como 4-metilguaiaicol, 4-etilguaiaicol, eugenol, guaiaicol, siringol, 4-metilsiringol, 4-etilfenol. Watts & Butzke (2003) estudando amostras de cognac and brandy usando *headspace* com microextração em fase sólida acoplada a GC-MS relataram que 4 metilcetonas (2-heptanona, 2-nonanona, 2-undecanona e 2-tridecanona) podem ser usadas para prever a idade de cognac com alto grau de precisão. A concentração desses compostos aumenta com o tempo de envelhecimento dos destilados.

O processo de transformação da concentração e composição dos compostos químicos do destilado no período de envelhecimento ocorre em três principais vias: A via aditiva se trata da decomposição de macromoléculas da madeira e extração de constituintes minoritários que são adicionados à bebida, responsáveis principalmente pela coloração. A via subtrativa está relacionada

com a evaporação de compostos voláteis da bebida, adsorção de moléculas pelas fibras da madeira e decomposição de compostos por oxidação. A via interativa envolve reações entre os componentes da madeira e os compostos do destilado. Podem ocorrer evaporações significativas ao longo do envelhecimento, o que afeta a solubilidade do destilado bem como dos componentes da madeira e influencia diretamente a terceira via. Além destas, ocorrem reações que envolvem apenas constituintes do destilado ou apenas extraíveis da madeira (Van JAARSVELD & HATTINGH, 2012; CONNER, 2003).

A identificação de compostos que são relevantes na diferenciação de bebidas de diferentes tempos de envelhecimento é tema de pesquisas atuais com alguns destilados (PUECH, 1988; VIRIOT et al., 1993; MacNAMARA et al., 2001; VAN JAARSVELD et al., 2009; AYLOTT & MACKENZIE, 2010 e RODRIGUEZ-SOLANA et al., 2014). A indústria dos *whiskies* busca formas de atrelar a idade do destilado à cor. A permissão do uso de corante caramelo (BRASIL, 2005) pela Instrução Normativa nº 13 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), para padronização da cor de cachaças envelhecidas é uma dificuldade a ser contornada, uma vez que inviabiliza a utilização dessa técnica como parâmetro de envelhecimento. Por este motivo, as análises deste estudo consistiram em determinação dos compostos fenólicos totais e derivados da lignina.

Além da determinação dos compostos fenólicos ser extremamente importante para identificar o grau de maturação de bebidas destiladas, a presença de teores distorcidos ou relações atípicas entre esses congêneres podem indicar que o envelhecimento foi realizado de forma não convencional ou até refletir alguma forma de adulteração como adição de corantes ou infusão de chips de madeira (BUXTON & HUGHES, 2014).

2.2.3. Congêneres de maturação

Dentre os compostos encontrados em cachaça envelhecida, destacam-se os compostos fenólicos marcadores de envelhecimento. Os compostos fenólicos estão presentes de forma geral nos vegetais ligados à açúcares (taninos e ligninas) ou de forma livre. Caracterizam-se pela presença de pelo menos um anel aromático ligado diretamente a um grupo hidroxila (SOARES, 2002). A hidrólise da lignina, libera uma grande variedade de aldeídos e ácidos benzoicos e cinâmicos.

O ácido gálico é um composto originado pela hidrólise dos taninos da madeira, responsáveis por conferir adstringência e amargor na bebida. A identificação deste composto se torna comprometida quando realizada a adição de corante caramelo para correção de cor (SILVA, 2006). Bebidas envelhecidas em carvalho possuem elevados teores de ácido gálico resultantes da

quebra de polímeros da madeira. Durante o processo de envelhecimento, os taninos são solubilizados no destilado e atuam como antioxidantes, evitando a oxidação excessiva de álcoois e aldeídos fenólicos (CONNER et al., 2004). Este composto não é volátil, portanto, não fornece contribuição aromática à bebida (CONNER; REID; JACK, 2003).

Os aldeídos são os principais responsáveis pelo *flavour* da bebida devido às características de possuírem baixo limiar sensorial (ROSE, 1977). Os aldeídos cinânicos (sinapaldeído e coniferaldeído), originados através da etanólise da lignina, na linha de oxidação, originam os aldeídos benzoicos (siringaldeído e vanilina). Estes compostos possuem notas aromáticas relativas a “baunilha”, “fumaça”, “especiarias” e “fenólicos”. Estes compostos são oxidados a ácidos benzoicos e cinâmicos, porém, seus níveis não ultrapassam o limiar de odor (CONNER, 2003).

Os compostos furfural e 5-Hidroxi metilfurfural (5-HMF) são produzidos facilmente durante as etapas de destilação e tostagem das aduelas do barril. Estes compostos são formados pela decomposição térmica de açúcares. Na destilação, a formação é maior se o vinho for aquecido utilizando-se fogo direto (EBELER et al., 2000). Durante o aquecimento, as pentoses dão origem à formação de furfural e as hexoses dão origem à formação de hidroximetilfurfural.

Segundo a legislação vigente para cachaça, o limite da soma de Furfural e 5-HMF deve ser de até 5mg/100mL de álcool anidro. Porém, estes parâmetros não são direcionados para o destilado envelhecido. Apesar do limite de consumo diário estar estabelecido em 20mg/m³ (FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA, 2001) estudos comprovam que o composto HMF apresenta baixa citotoxicidade e mutagenicidade em humanos (LEWKOWSKI, 2001). Estes compostos não são confiáveis como marcadores de envelhecimento se analisados sozinhos pois estão presentes em corantes caramelo (RODRÍGUEZ et al., 2003). Em baixas concentrações estão associados a notas aromáticas como “queimado”, “fumaça” ou “amêndoas torradas” no destilado.

Todos estes compostos (ácido gálico, furfural, 5-HMF, sinapaldeído, siringaldeído, ácido siríngico, coniferaldeído, vanilina e ácido vanílico) são observados em maiores quantidades quando a bebida é proveniente de um barril novo, ou seja, utilizado pela primeira vez. Em barris reutilizados, a maior parte dos extrativos livres da madeira foi esgotada no primeiro preenchimento, portanto, o envelhecimento é conduzido de maneira mais lenta, consequentemente o perfil sensorial da bebida se torna diferente. É possível ainda, realizar o recondicionamento do barril através de uma raspagem interna com posterior retosta (CONNER, 2003). Neste caso, a tosta auxilia a degradação e solubilização de compostos mais internos às aduelas, onde a madeira encontra-se “nova”. Segundo estudos de Smith (2010), a remoção de até 8 mm de madeira restaura 85% da atividade de um barril novo. O rejuvenescimento não retorna o barril ao seu estado virgem, mas fornece potencial para permitir mais alguns ciclos produtivos de maturação. Além disso, o

limite de revitalização do barril deve ser respeitado devido às espessuras das aduelas, para que não ocorram vazamentos.

2.2.4. Tanoaria

A utilização de recipiente de madeiras para armazenamento de bebidas alcoólicas data da idade média. O processo de fabricação de barris (Figura 4) se inicia nas florestas as quais são cultivadas formalmente desde o século XVIII para garantir o suprimento de madeiras para fabricação de navios de guerra. Após seleção, as árvores são cortadas em toras e tábuas e as madeiras conduzidas ao processo de secagem em pátios abertos onde permanece por até 3 anos sob variações de tempo, temperatura e umidade. Somente o cerne da madeira é utilizado, por possuir as características de dureza e porosidade ideal para confecção dos tonéis (SILVA, 2006). Durante a secagem ocorre intensa transformação na composição química da madeira permitindo uma evolução favorável do potencial aromático. Além da contribuição sensorial, tal maturação visa reduzir o teor de umidade da madeira (entre 14 e 15%) e garantir a estanqueidade da bebida dentro do barril. Este processo também pode ser realizado de forma acelerada em estufas e equipamentos industriais (CHATONNET, BOIDRON & DUBOURDIEU, 1994; CANTWELL & BOUCKAERT, 2016).

Após maturação, é realizado o corte das aduelas. Inicia-se o processo de montagem com o posicionamento das aduelas dentro de um aro de metal. Em seguida, é necessário a utilização de tratamento térmico no interior e jatos de água externamente, os quais tornam a madeira modelável e promovem o formato característico abaulado do barril (LEÃO, 2006; CHATONNET, 1995b).

Uma vez obtido o formato final, a etapa crucial da tosta dará ao barril características aromáticas e sensoriais diferenciadas. Por fim, as tampas são encaixadas manualmente e é realizado o teste de estanqueidade com a introdução de água quente à alta pressão para garantir que o barril esteja vedado perfeitamente (MOSEDALE & PUECH, 1998).

Figura 4. Etapas do processo de fabricação de barril.

Fonte: Adaptado de Mosedale & Puech (1998).

2.2.5. Carvalho

O envelhecimento é um dos fatores mais importantes que determinam a qualidade de destilados. O carvalho (gênero *Quercus*) é a madeira mais utilizada para o envelhecimento de bebidas alcoólicas fermentadas e destiladas. O carvalho americano (*Quercus alba*), que cresce em diferentes áreas dos Estados Unidos, o carvalho europeu (*Quercus petraea* - carvalho sésil e *Quercus robur* - carvalho pedunculado) são as espécies mais comumente usadas na confecção de barris para envelhecimento de destilados (CHATONNET & DUBOURDIEU, 1998).

Além da origem botânica do carvalho, fatores de origem geográfica como variações do solo e clima nas florestas bem como o modo de secagem influenciam diretamente no potencial para agregar aromas e sabores da madeira (CHATONNET, 1992). A madeira de carvalho modifica o aroma e sabor do destilado através do contato com a bebida durante o período de envelhecimento. Além das características sensoriais previsíveis e consolidadas, o carvalho possui tecnologia favorável para a tanoaria como dureza, porosidade e resistência mecânica.

Além das divergências geográficas, as espécies de carvalho utilizadas possuem diferentes composições químicas bem como técnicas de tanoaria que podem ser aplicadas influenciando diretamente o processo de envelhecimento.

2.2.6. Influência da tosta

A tosta da madeira influencia significativamente as características sensoriais do destilado. A degradação térmica de polissacarídeos e polifenóis origina novos compostos e aumenta a superfície interna da madeira, facilitando a extração de moléculas aromáticas e modificando mais facilmente o perfil sensorial da bebida (CHATONNET, 1989). Entre os polifenóis formados a partir da tosta, destacam-se também os originados da série guaiacil e siringil, que são responsáveis pelas sensações sensoriais de “defumado” e “especiarias”. Outros compostos de destaque são os aldeídos fenólicos, compostos presentes em maior quantidade em solução hidroalcoólica envelhecida na madeira tostada. Destacam-se os aldeídos benzóicos (vanilina e siringaldeído) e os aldeídos hidroxicinâmicos (coniferaldeído e sinapaldeído), os quais possuem notas aromáticas associadas a “fumaça”, “especiarias” e “fenólico” (CHATONNET & DUBOURDIEU, 1998).

O processo de torra do barril não é padronizado e, portanto, pode variar de acordo com a tanoaria que o realiza. Métodos para unificar a classificação dos barris tostados estão sendo investigados, pois o controle do tempo e temperatura utilizados tem efeito direto nas propriedades sensoriais que a madeira irá fornecer ao destilado.

A intensidade de tosta é geralmente classificada como fraca, média ou forte e pode ser realizada com fogo direto ou resistência elétrica, sem a utilização de gás ou substâncias que possam comprometer o barril. Quando utilizado fogo, o braseiro é alimentado com madeiras da mesma espécie do barril (MOSEDALE & PUECH, 1998).

A maior complexidade aromática é produzida por volta de 242°C com a vanilina, formando aroma de “tostado” e nuances de *bacon*. Vanilina é o maior ativador de *flavour* derivado da quebra da lignina (SINGLETON, 1995). Madrera, et al. (2003) acompanharam a evolução de congêneres de destilados de cidra durante 36 meses de envelhecimento em barris de carvalho americanos e franceses com tosta leve. Os barris franceses ofereceram maiores concentrações de ácido gálico, benzóico, aldeídos cinâmicos, hidroximetilfurfural e furfural, resultando em maior complexidade aromática no destilado. Estudos utilizando chips de carvalho mostraram que temperaturas até aproximadamente 200°C aumentam os níveis dos compostos de envelhecimento (NISHIMURA et al., 1983), enquanto temperaturas mais altas de carbonização diminuem os níveis devido à volatilização destes compostos.

2.3. Análise sensorial

A cachaça é muito apreciada por seu aroma e sabor característico. O envelhecimento permite a formação e incorporação de compostos que agregam novos aromas e sabores, enriquecendo a complexidade do produto (PARAZZI et al., 2008). A complexidade das amostras avaliadas pode ser atribuída às diferentes variáveis aqui estudadas (envelhecimento em diferentes condições de tempo, madeira e tosta). Para Louw (2014), a complexidade atrelada ao alto teor alcoólico do produto, pode afetar o desempenho do painel durante a avaliação sensorial.

Nota-se que nos últimos anos diversas inovações no desenvolvimento de ferramentas de avaliação sensorial, descritas como novas metodologias. Para avaliação de amostras complexas, métodos sensoriais rápidos têm sido aplicados a fim de estabelecer elo entre os diferentes painéis sensoriais (especialistas e consumidores) (RISVIK et al., 1994) e de desvendar os atributos que são persistentes ao produto, mas não facilmente mensuráveis através da análise descritiva convencional, devido à falta de consenso sobre as definições (ALBERT et al., 2011).

Neste sentido, a metodologia *Napping* tem sido utilizada em vários produtos alimentícios, inclusive em bebidas alcoólicas, tal como *Brandy* (LOUW et al., 2015), cerveja (REINBACH et al., 2014) e vinho (PERRIN & PAGÈS, 2009), como uma técnica de fácil aplicação, o que possibilita o melhor aproveitamento do desempenho dos avaliadores (RISVIK et al., 1994). Segundo Perrin et al. (2008), o método *Ultra Flash Profile* (UFP) pode ser incorporado ao *Napping* para se obter informações descritivas sobre o produto.

O mapeamento projetivo ou *Napping* é uma técnica rápida de análise sensorial onde as amostras apresentadas devem ser agrupadas por indivíduos em um espaço bidimensional de acordo com as similaridades e diferenças encontradas. Quando aplicado em combinação com o UFP, é solicitado ao painel a descrição das amostras. Esta etapa de verbalização auxilia a melhor compreensão do posicionamento das amostras ao longo das dimensões (O'SULLIVAN, 2017).

A interpretação dos mapas gerados, possibilitam capturar diferenças sensoriais entre os produtos, especialmente bebidas alcoólicas. Para isso, os membros do painel não necessitam ser treinados (MONTELEONE, 2012).

Barcenas et al. (2004) sugeriram o uso de painéis de consumidores em paralelo aos especialistas. Estudos mostram que consumidores e especialistas podem descrever as características sensoriais de produtos com precisão comparável, no entanto, em análises com consumidores, a escolha de atributos sensoriais utilizados no teste torna-se limitada (WORCH et al., 2014). Por outro lado, especialistas possuem maior conhecimento sobre o produto, assim como maior sensibilidade às diferenças entre as amostras (LESSCHAEVE, 2007; NESTRUD & LAWLESS, 2008).

A metodologia utilizada neste trabalho pode ser aplicada tanto com equipe treinada quanto com o consumidor, de acordo com Oliver et al. (2018). Quando não há treinamento com a equipe, a utilização destas técnicas em conjunto permite uma avaliação geral do produto, pois os provadores devem utilizar de seus próprios critérios para agrupar amostras similares e então definir os atributos que as descrevem (DEHLHOLM, 2014).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Cachaça

A cachaça utilizada para o envelhecimento nesses barris foi produzida na Destilaria Piloto do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo. Os colmos de cana-de-açúcar da variedade SP 81-3250, cultivada na ESALQ, foram esmagados em moenda e o caldo extraído foi conduzido a um decantador para a retirada das impurezas sólidas (bagacilho e terra).

A concentração de sólidos solúveis do caldo decantado foi ajustada para 18°Brix, mediante diluição com água potável, em tanques de diluição de caldo. O mosto foi encaminhado às dornas de fermentação, onde recebeu a inoculação de fermento selecionado, cepa CA-11 (LNF, Bento Gonçalves-RS), previamente reativado conforme recomendações do fornecedor. O mosto fermentado (vinho) foi destilado em alambique equipado com coluna concentradora e deflegmador. Procedeu-se a separação das frações “cabeça” (2% do volume útil da caldeira), “coração” ou cachaça (destilado recuperado após a separação da fração “cabeça” e até 42% de etanol na fração à saída do condensador) e “cauda” (destilado recuperado de 42% até o esgotamento do etanol na fração à saída do condensador).

Após a fabricação da cachaça em quantidade suficiente para preenchimento de todos os barris, a fração coração do destilado foi acondicionada em tanque de inox, constituindo um único lote, até o início dos experimentos. Ao final do processo de produção, o destilado possuía 56% v/v de teor alcoólico e foi conduzido diretamente ao envelhecimento, sem diluição.

As amostragens foram realizadas periodicamente nos tempos de 0, 3, 6, 12, 18, 24, 36, 48 e 60 meses após o enchimento dos barris. O espaço de tempo entre as amostragens foi definido com o objetivo de evitar o esvaziamento excessivo do barril ao longo do período de envelhecimento. Em cada amostragem, foram retiradas em frasco âmbar 300mL de amostra de cada barril, analisadas sucessivamente. Foram avaliadas amostras de cachaças envelhecidas em barris novos de carvalho francês (*Quercus petraea*) com tosta média e forte e carvalho americano (*Quercus alba*) com tosta média.

Devido ao tempo limitado para realização deste estudo, uma parte das amostras utilizadas foram obtidas de projetos anteriores realizados no Laboratório de Tecnologia e Qualidade de Bebidas da ESALQ-USP (Projetos FAPESP 2014/23265-2; 2012/03133-9; 2012/15368-0; 2011/51562-3) (BORTOLETTO, A. M.; CORREA, A. C. & ALCARDE, A. R., 2016; BORTOLETTO, 2016; CORNIANI, 2017).

3.2. Envelhecimento

Os barris de carvalho francês e americano foram fabricados na empresa Tonnelleries de Bourgogne, em Meursault na França. Foram utilizados barris de carvalho de origem francesa e americana, com tostas média e forte (Figura 5) os quais armazenaram a cachaça por até 60 meses.

Os barris importados possuem a certificação PEFC™ (*Programme for the Endorsement of Forest Certification Scheme* - Programa de Apoio ao Esquema de Certificação Florestal) e CTB (Barril de tradição francesa) as quais garantem fabricação sustentável e produtos de alta qualidade em relação à rastreabilidade, secagem, tosta, estanqueidade e características técnicas no geral.

Foram utilizados dois barris para cada tratamento. Todos os barris possuem volume total de 250 litros, foram previamente lavados e enchidos com água durante 24 horas. Posteriormente foram esvaziados e completados com cachaça. O local de envelhecimento é mantido sob temperatura ambiente (22 ± 5 °C), umidade relativa de $55 \pm 10\%$ e protegido de vibrações.

Figura 5. Desenho experimental.

Legenda: TM (Tennessee – médio) = Carvalho americano tosta média; NM (Nièvre médio) = Carvalho francês tosta média; NF (Nièvre forte) = Carvalho francês tosta forte.

3.3. Análises físico-químicas

3.3.1. Compostos fenólicos totais

A análise de compostos fenólicos totais foi realizada segundo metodologia de Amerine & Ough (1980) em espectrômetro digital em 765nm após reação com reagente de Folin-Ciocalteu. A concentração foi expressa em mg-equivalente em ácido gálico por litro. A equação da reta obtida foi $y = 8,9152 x - 0,0241$, sendo y = concentração e x = leitura em absorbância e $R^2 = 0,9983$.

3.3.2. Compostos de envelhecimento por cromatografia líquida (HPLC)

As amostras foram submetidas a análise qualitativa e quantitativa dos congêneres de envelhecimento de bebidas. Os padrões empregados foram: ácido gálico, 5-hidroximetilfurfural, furfural, vanilina, ácido vanílico, siringaldeído, sinapaldeído, ácido siríngico, coniferaldeído (Sigma-Aldrich com pureza >99%). As análises foram realizadas em cromatógrafo Shimadzu, modelo LC-10AD, com duas bombas Shimadzu LC-20AD, detector UV-Visível Shimadzu SPD-20A, processador de dados CBM-20A e sistema de injeção automático com gradiente de eluição. O método de cromatografia líquida empregado baseia-se em procedimentos descritos por Aquino et al., (2006) e Bortoletto & Alcarde (2013), tendo duas fases móveis compostas de água/ácido acético 98:2 (v/v) e metanol/água/ácido acético 70:28:2 (v/v/v), com fluxo total de 1,25 mL/min. O volume de injeção será de 20 µL. Coluna de fase reversa C-18, modelo Shim-pack CLC-ODS (4,6 mm, 25 cm x 5 mm) e pré-coluna Shimadzu G-ODS (4,0mm x 1cm) termostatizada em 40°C. Detector UV com programação de comprimento de onda variável. Todos os compostos foram expressos em mg/100mL etanol anidro.

3.4. Análises sensoriais

3.4.1. Condições do teste

Para condução dos testes sensoriais, optou-se por trabalhar com as amostras envelhecidas em carvalho francês por possuir diferentes intensidades de tosta (média e forte), o que possibilitou verificar as relações ou diferenças provocadas pela tosta durante o tempo de envelhecimento.

Cada amostra foi previamente codificada com números aleatórios de três dígitos (Tabela 1) e apresentada aos provadores em ordem aleatória, seguindo o delineamento Quadrado Latino de Williams (1949). As amostras de cachaças envelhecidas em barris de carvalho com diferentes condições de tempo e tosta foram devidamente padronizadas a 40% v/v de etanol, com água destilada. Cada provador degustou 6 amostras durante a sessão, a fim de não comprometer a avaliação devido a fadiga sensorial em decorrência do teor alcoólico das cachaças envelhecidas. Foram servidos 7mL de cachaça por tratamento, em copos de acrílico pretos (de modo que não fosse possível identificar as diferentes colorações obtidas) e os provadores foram orientados a prová-las da esquerda para a direita.

Tabela 1. Amostras de cachaça envelhecida selecionadas para avaliação sensorial.

Espécie	Tempo (anos)	Tosta
Carvalho francês (<i>Quercus petraea</i>)	1	média
	3	média
	5	média
	1	forte
	3	forte
	5	forte

Foram recrutados 48 provadores saudáveis, divididos entre 12 especialistas e 36 consumidores. O critério de inclusão utilizado foi especialista em bebidas ou apreciador habituado com o consumo de destilados envelhecidos. O critério de exclusão foi idade abaixo de 18 anos ou acima de 60 anos, peso menor que 60 kg, portadores de doenças crônicas, gravidez ou estado de amamentação, uso de algum medicamento, pessoas que não gostassem do produto ou que o consumissem em excesso. As análises foram procedidas em uma sessão de avaliação das amostras em sala de análise sensorial com cabines individuais e luz branca, longe de ruídos e odores, em horários que compreendessem uma hora antes ou duas horas após o almoço, seguindo procedimentos da *International Organization for Standardization* (padrão ISO 8589) (SENSORY ANALYSIS, 2007).

O projeto de análise sensorial foi aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa com Humanos da ESALQ/USP (CAAE: 89501118.4.0000.5395) (Anexo A).

3.4.2. Napping – Ultra Flash Profile

Como complementação às análises químicas dos destilados, foram realizadas avaliações sensoriais para a determinação das principais características de qualidade com relação aos perfis químicos obtidos na pesquisa com a caracterização das moléculas minoritárias que contribuem para a complexidade aromática em cada bebida envelhecida.

Foram realizadas duas etapas de avaliação sensorial: a primeira (etapa preliminar), para definir o painel a ser trabalhado: consumidores ou especialistas. A segunda para identificar as diferenças ou semelhanças entre os tratamentos (etapa conclusiva).

Na primeira etapa, a metodologia sensorial foi realizada através da aplicação da metodologia *Napping*, introduzida por Pagès (2003), como versão modificada do mapeamento projetivo, em que os provadores devem posicionar em uma folha retangular A3 as amostras de acordo com as similaridades e diferenças (próximas se forem similares e distantes se forem diferentes), seguindo a impressão sensorial global dos atributos (*Global Napping*). Após

posicionamento das amostras no papel, os provadores foram orientados a escrever descrições para cada cachaça, a fim de avaliá-las qualitativamente. Esta metodologia foi descrita por Perrin et al. (2008).

Os descritores sensoriais utilizados com mais frequência na etapa preliminar foram utilizados na construção de um teste hedônico na segunda etapa, na qual os provadores utilizaram uma escala estruturada de 9 pontos para avaliar a intensidade dos atributos por amostra.

3.4.2.1. Etapa preliminar

Os 12 especialistas selecionados tratavam-se de estudantes (40% homens e 60% mulheres) de graduação e pós-graduação da ESALQ/USP, entre 20 e 35 anos, que fazem parte do Laboratório de Tecnologia e Qualidade de Bebidas da ESALQ/USP. Diversos estudos em bebidas foram publicados ao longo dos anos pela equipe selecionada (CORRÊA et al., 2015; CORNIANI, 2017; BORTOLETTO, 2013; CALDERAN et al., 2017; BORREGO et al., 2016), caracterizando-os como *experts* em bebidas. Além disso, a equipe está em treinamento constante devido a organização de cursos mensais de análise sensorial e outros temas relacionados à cachaça.

Os 36 consumidores foram selecionados aleatoriamente no local de consumo e compra de bebidas destiladas (empório). O critério de seleção utilizado foi a apreciação por destilados envelhecidos. Tratavam-se, majoritariamente, de homens (65%), entre 31 e 40 anos, e com pelo menos o ensino médio concluído.

Seguindo o protocolo de avaliação, foram entregues aos provadores um termo de consentimento – TCLE (Apêndice A), preparado especialmente para este teste, em atendimento às exigências da Comissão de Ética em Pesquisa com Seres Humanos da ESALQ/USP, duas fichas com instruções de como deveria ser realizada a análise (Apêndices C e D) e um cadastro para inclusão de dados pessoais, como nome, idade, gênero e frequência de consumo da cachaça (Apêndice E).

Nesta etapa, não ocorreu a realização de nenhum tipo de treinamento específico anterior às aplicações dos testes sensoriais.

3.4.2.2. Seleção dos descritores sensoriais

A partir da etapa preliminar, foram obtidos 46 termos pelo painel especialista e 67 pelos consumidores. Esses termos foram analisados e agrupados por triangulação de acordo com a roda sensorial da cachaça (BORTOLETTO, 2016) e a roda harmonia de Blends (BORTOLETTO &

CORRÊA, 2016) em 13 termos finais para os especialistas e 11 para os consumidores (Tabelas 2 e 3). Seguindo o que se recomenda em Symoneaux, Galmarini, & Mehinagic (2012), foram considerados para o restante das análises, somente os atributos que aparecem nas descrições de pelo menos 3% dos provadores. Estes termos foram separados em 14 descritores e aplicados em teste hedônico aos provadores. Os descritores selecionados foram: aromas amadeirado, frutado, floral, torrado e especiarias; gostos adocicado, amargo e ácido; sabor amadeirado e sensações picante, pungente, alcoólico, aveludado e licoroso.

Tabela 2. Descritores sensoriais levantados pelo painel de especialistas.

Descritores sensoriais	Exemplos dos termos semelhantes que foram agrupados
Ácido	Ácida, aroma ácido
Adocicado	Baunilha, bala, doce, aroma doce, adocicado, retrogosto adocicado, muito doce, caramelo
Alcoólico	Forte, intensa, álcool forte, álcool intenso
Amadeirado	Amadeirado leve, amadeirado intenso, amadeirado, carvalho francês, retrogosto Amadeirado, carvalho, carvalho forte, madeira, amadeirado forte
Amargo	Amargo
Aveludado	Suave, leve, retrogosto adorável, agradável, macia, agradável
Especiarias	Alcaçuz
Floral	Floral
Frutado	Frutas secas, ameixa, cítrico
Licoroso	Licoroso
Picante	Picante
Pungente	Pungente
Torrado	Tabaco, café, ligeiramente torrado, tostado, defumado, carbonizado

Tabela 3. Descritores sensoriais levantados pelo painel de consumidores.

Descritores sensoriais	Exemplos dos termos semelhantes que foram agrupados
Ácido	Azedo, ácida
Adocicado	Doce, mel, aroma adocicado, cheiro adocicado, caramelo,
Alcoólico	Forte, muito forte, muito álcool, muito alcoólico, intenso, odor forte, paladar intenso, gosto intenso, álcool intenso, álcool forte
Amadeirado	Madeira, eucalipto, envelhecida, carvalho
Amargo	Amarga
Aveludado	Não queima, não arde, não agride, suave, mais suave, agradável, macia, muito aveludado, aroma aveludado, palatável, hábil ao paladar, leve, de boa, pouco álcool, menos álcool, álcool fraco, fraca
Frutado	Cítrico, laranja, frutas secas
Média	Média, mediana, regular
Neutro	Sem aroma, sem cheiro
Pungente	Ardida, ardência, ardente, queima, queima a garganta, agressiva, marcante
Qualidade	Boa, muito boa, aromática, encorpada, melhor, bom sabor, compraria, saborosa, whisky

3.4.2.1. Etapa conclusiva

Baseando-se nos resultados obtidos na etapa preliminar, foi definida a realização de uma segunda etapa, somente com o painel especialista. Devido ao número limitado de especialistas em cachaça disponíveis para a avaliação sensorial, optou-se por trabalhar com treinamento e 3 repetições nesta etapa. Machado et al. (2010) trabalharam com 22 provadores especialistas e com treinamento, constatou que um número de 6 a 12 especialistas era suficiente. Portanto, nesta etapa foram utilizados 12 provadores.

Além das amostras iniciais descritas anteriormente na Tabela 1, foi inserida uma amostra padrão comercial (*standard*) para comparação com os demais tratamentos, envelhecida em barril de carvalho francês. O critério de escolha desta amostra foi elevado preço de mercado e tempo de envelhecimento (3 anos).

A avaliação sensorial foi realizada em quatro passos: Primeiramente os provadores participaram de uma aula expositiva sobre ciência sensorial e o método de avaliação aplicado. Em seguida, o painel foi submetido a familiarização com os descritores levantados na etapa anterior (aromas, gostos básicos e sensações). Foram selecionados materiais que serviram de referência para o nivelamento da equipe (Tabela 4). Após o treinamento, cada provador foi conduzido à primeira sessão de avaliação sensorial, onde deveriam realizar o posicionamento das amostras em uma folha

A3 (*Napping*) e, finalmente, à etapa de avaliação dos descritores realizada por meio de um formulário online, exemplificado no apêndice B, onde os descritores apareciam de forma aleatória associados em uma escala hedônica estruturada de 9 pontos, onde 0 indicava “pouco” e 9 “muito”.

Para cada um dos tratamentos, além dos descritores o painel também avaliou as amostras quanto à qualidade, cujos resultados foram utilizados para gerar um mapa de preferência.

Tabela 4. Lista de estímulos sensoriais utilizada para treinamento dos provadores na etapa conclusiva de análise sensorial.

Grupo de aromas	Estímulo olfativo
Adocicado	5g de chocolate ao leite picado
	1 favo de baunilha
	5mL de mel silvestre
	5mL de caramelo
Frutado	2g de cacau em pó
	5g de casca de limão siciliano
	5g de casca de limão taiti
	5g de casca de laranja
Floral	5g de casca de tangerina
	5g de flor de jasmin
	5g de lavanda
	5g de flor de sabugueiro
Torrado	5g de pão tostado
	5g de tabaco
	5 sementes de café
Especiarias	5g de cravo da índia
	2 anis estrelados
	5 sementes de pimenta rosa
	5 sementes de pimenta do reino
	1 canela em pau
Amadeirado	5 sementes de cardamomo
	Infusão com 0,5g de madeira em lasca em 100mL de álcool a 40% para "fraco"
	Infusão com 2g de madeira em lasca em 100mL de álcool a 40% para "médio"
	Infusão com 5g de madeira em lasca em 100mL de álcool a 40% para "forte"
Gostos básicos	Estímulo
Doce	Amostra de cachaça adicionada 0,05g de sacarose/100mL
Ácido	Amostra de cachaça adicionada 0,001g de ácido cítrico/100mL
Amargo	Amostra de cachaça adicionada 0,0025g de cafeína/100mL
Sensações	Estímulo
Alcoólico	Cachaça a 38% para "fraco"
	Cachaça a 45% para "médio"
	Aguardente a 54% para "forte"
Aveludado	Cachaça com teor de ácido acético<50mg/100mL de álcool anidro
Pungente	Cachaça com teor de ácido acético=150mg/100mL de álcool anidro
Licoroso	Sensação percebida ao provar gosto básico doce
Picante	Sensação percebida ao provar gosto básico ácido

3.5. Análise estatística dos dados

Os dados de análises físico-químicas foram submetidos à técnica multivariada de Análise de Componentes Principais (ACP) ou PCA (do inglês *Principal Component Analysis*). A Análise de Componentes Principais é uma técnica de avaliação de interdependência, ou seja, estuda as relações de um conjunto de variáveis entre si (KENDALL, 1950).

Os resultados oriundos da análise sensorial foram analisados mediante análise fatorial múltipla (AFM) (PAGÈS, 2005). Considerando-se as coordenadas x e y do mapa sensorial de cada provador como variáveis ativas, foram plotadas elipses de confiança por *bootstrapping* paramétrico para avaliar a estabilidade das configurações das amostras (DEHLHOLM, BROCKHOFF, & BREDIE, 2012; DEHLHOLM, BROCKHOFF, MEINERT, AASLYNG, & BREDIE, 2012) utilizando o *script* fornecido por Dehlholm, Brockhoff, & Bredie (2012). A Tabela de contingência gerada pela quantificação dos descritores, após a etapa de análise e agrupamento, foi empregada como variável suplementar, pois não é utilizada para plotar as coordenadas.

Para avaliação da confiabilidade e reprodutibilidade entre as sessões de cada provador, as 5 primeiras dimensões da configuração das amostras foram comparadas utilizando o coeficiente RV. Este coeficiente depende da posição relativa dos pontos na configuração e, portanto, é independente da rotação e da translação (ROBERT & ESCOUFIER, 1976). Mais comumente, o coeficiente RV é aplicado para avaliar a similaridade entre duas configurações, seja entre sessões replicadas, entre métodos ou entre membros do painel (ABDI, 2007; ROBERT & ESCOUFIER, 1976). Um teste de permutação foi utilizado para avaliar a significância do coeficiente RV, o qual assume valor 0 se as configurações dos painéis não estiverem correlacionadas e 1 se forem homotéticas (JOSSE, PAGÈS, & HUSSON, 2008).

Todas as análises estatísticas foram realizadas no ambiente R (Rstudio), com os pacotes Rcmdr, FactoMineR, Factoextra, SensoMineR e cluster (LÊ, JOSSE, PAGÈS & HUSSON, 2008).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análises físico-químicas

4.1.1. Compostos fenólicos totais

O tipo de madeira bem como o nível de tosta influenciou na composição fenólica da cachaça ao longo do período de envelhecimento. O teor de compostos fenólicos totais ao final do período de envelhecimento foi maior para a cachaça envelhecida em barril de carvalho francês com tosta forte, em seguida, no carvalho americano com tosta média. A menor concentração total foi para as amostras envelhecidas em barril de carvalho francês com tosta média (Figura 6).

Figura 6. Evolução da concentração de compostos fenólicos totais (em mg de ácido gálico L⁻¹) em cachaça envelhecida em diferentes barris de carvalhos.

Legenda: TM (Tennessee – médio) = Carvalho americano tosta média; NM (Nièvre - médio) = Carvalho francês tosta média; NF (Nièvre - forte) = Carvalho francês tosta forte.

A concentração de compostos fenólicos em carvalho francês de tosta forte apresentou comportamento similar ao carvalho americano com tosta média. O carvalho francês de tosta média proporcionou uma mais lenta e crescente evolução da composição fenólica da cachaça quando comparada aos demais tratamentos. Segundo Conner, Reid & Jack (2003) e Singleton (1995), a maior porosidade da madeira de carvalho americano justifica o maior teor de compostos quando comparado ao francês com mesma intensidade de tosta. Em contrapartida, Singleton (1995) encontrou valores próximos a 90mg/L para a composição fenólica de *cognac* envelhecido por um ano em carvalho europeu (*Q. robur* ou *Q. petraea*) e relatou que estas espécies apresentam maior teor

de sólidos extraíveis e fenol quando comparado ao carvalho americano. Nos resultados encontrados neste estudo, para o mesmo período de envelhecimento (12 meses), observa-se valores de 84,2, 153,46 e 135, 22 para carvalho francês tosta média, carvalho francês tosta forte e americano tosta média, respectivamente. A maior concentração na composição fenólica para todos os tratamentos foi observada por volta dos 9 meses de envelhecimento. Conner (2003) observou que em barris novos (primeiro e segundo enchimento) há uma extração inicial mais rápida nos primeiros 6 a 12 meses atribuída à rápida difusão de extrativos livres da madeira do barril.

4.1.2. Congêneres de maturação

4.1.2.1. Análise univariada

As amostras de cachaça envelhecidas em barris de carvalho francês com tosta forte apresentaram maior soma de congêneres de maturação durante todo período de análise. Houve aumento na concentração de congêneres totais ao longo do envelhecimento para todos os tratamentos estudados (Tabelas 5, 6 e 7). Os compostos de envelhecimento referentes à amostra comercial adicionada para análise sensorial estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 5. Evolução dos congêneres de maturação de cachaca envelhecida em barris de carvalho francês tosta média em mg /L.

Tempo (meses)	Ácido Gálico	5-HMF	Furfural	Ácido Vanílico	Ácido Siringico	Vanilina	Siringaldeído	Coniferaldeído	Sinapaldeído
0	nd	nd	12,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd
3	1,5	3,7	18,5	3,3	0,3	0,5	2,3	1,0	1,1
6	5,2	3,9	18,9	3,0	1,0	1,4	3,6	3,8	7,1
12	6,2	4,2	19,1	4,1	1,4	1,9	4,1	1,1	5,6
18	7,9	4,1	20,2	2,8	2,0	2,4	3,7	1,0	1,2
24	9,1	4,4	21,5	3,1	1,9	3,0	6,3	1,0	1,4
36	13,2	4,7	17,4	2,2	3,7	1,7	6,8	0,7	1,4
48	12,3	4,8	19,6	3,6	4,9	2,4	10,3	0,8	1,6
60	15,1	4,5	18,5	4,5	4,8	2,2	8,3	1,0	1,5

Tabela 6. Evolução dos congêneres de maturação de cachaca envelhecida em barris de carvalho francês tosta forte em mg /L.

Tempo (meses)	Ácido Gálico	5-HMF	Furfural	Ácido Vanílico	Ácido Siringico	Vanilina	Siringaldeído	Coniferaldeído	Sinapaldeído
0	nd	nd	12,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd
3	1,3	6,5	44,3	8,1	1,4	1,6	5,0	1,0	1,6
6	4,7	7,5	46,7	6,5	2,0	2,1	6,9	5,5	11,9
12	6,6	7,0	40,7	7,5	2,6	2,9	8,1	1,5	7,8
18	9,2	7,9	43,0	5,3	3,6	3,4	8,6	1,5	2,0
24	7,7	8,3	42,9	5,6	4,5	4,4	12,2	1,5	2,4
36	8,9	6,3	32,1	5,2	5,4	3,3	15,0	1,2	0,9
48	19,5	9,1	46,8	7,4	10,4	6,0	23,2	1,7	1,9
60	21,2	10,5	51,0	9,2	11,5	6,5	25,1	1,0	2,6

Tabela 7. Evolução dos congêneres de maturação de cachaça envelhecida em barris de carvalho americano tosta média em mg /L.

Tempo (meses)	Ácido Gálico	5-HMF	Furfural	Ácido Vanílico	Ácido Siringico	Vanilina	Siringaldeído	Conferaldeído	Sinapaldeído
0	nd	nd	12,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd
3	1,7	5,6	33,5	8,1	1,2	1,5	5,1	1,2	1,7
6	4,0	5,9	34,4	7,1	1,6	2,8	6,6	5,6	11,7
12	3,4	4,4	25,1	5,8	1,7	1,9	6,3	1,2	5,8
18	5,3	6,2	33,4	5,7	3,2	3,8	10,5	1,6	2,1
24	7,3	6,9	36,5	4,6	4,0	3,9	11,1	1,5	2,3
36	4,6	5,3	28,3	6,0	6,1	3,5	21,7	1,2	0,7
48	4,9	7,4	32,6	12,5	10,6	5,7	16,9	2,2	2,5
60	11,7	7,2	32,4	7,5	9,9	5,5	24,9	1,4	2,9

Tabela 8. Congêneres de maturação de cachaça comercial envelhecida 3 anos em barris de carvalho em mg / L.

	Ácido Gálico	5-HMF	Furfural	Ácido Vanílico	Ácido Siringico	Vanilina	Siringaldeído	Conferaldeído	Sinapaldeído
Cachaça comercial	3,2	1,2	4,7	4,3	4	2,2	11,2	0,5	0,6

Devido ao processo de degradação térmica da madeira, hexoses, como glicose, que constituem a celulose, levam à formação de 5-HMF. As pentoses, principais constituintes da hemicelulose, produzem o furfural (SPALT, 1977). Após extração observada no primeiro trimestre, a concentração de 5-hidroximetilfurfural e furfural, compostos derivados da hemicelulose, não apresentou grandes variações ao longo dos 60 meses para todos os tratamentos. Para amostra comercial, os valores baixos encontrados para estes compostos podem indicar que o barril utilizado para envelhecimento não é novo.

A extração de furfural foi maior para tosta forte. Chatonnet & Boidron, (1989) observaram que a extração de aldeídos furânicos aumenta com a intensidade da tosta, uma vez que carvalho sem tratamento térmico apresentam teores muito baixos de furfural.

No presente trabalho a concentração de ácido gálico foi maior em cachaças envelhecidas em barril de carvalho francês de tosta forte comparado ao carvalho francês tosta média (Tabelas 5 e 6). No entanto, segundo CANAS et al. (2008) o ácido gálico é mais abundante em destilados envelhecidos em barris que receberam tosta fraca ou média pois pode ser degradado em altas temperaturas (Cabrita et al., 2011). No presente estudo, a tosta utilizada pela tanoaria provavelmente não atingiu temperatura suficiente para degradação do composto, além disso, a maior concentração para a cachaça envelhecida em tosta forte pode ser atribuída à maior superfície de contato do destilado com a madeira.

A concentração dos aldeídos cinâmicos (sinapaldeído e coniferaldeído) diminuiu com o tempo de envelhecimento do destilado para todos os tratamentos, provavelmente, devido à oxidação em seus respectivos aldeídos benzoicos (siringaldeído e vanilina). No entanto, a diminuição dos compostos iniciou-se somente a partir do primeiro ano de envelhecimento. Por outro lado, a concentração de aldeídos benzóicos (siringaldeído e vanilina) e de ácidos benzóicos (siringico e vanílico) aumentaram com o tempo de envelhecimento. O mesmo comportamento foi observado por Cernîsev (2016) estudando destilados de uva envelhecidos.

Na presente pesquisa, a relação siringaldeído/vanilina das cachaças permaneceu entre 2 e 4 durante o período de envelhecimento. A relação siringaldeído/vanilina também pode indicar a qualidade de destilados envelhecidos (GÓMEZ-CORDOVÉS et al., 1997; PUECH & MOUTOUNET, 1992). Foram encontrados valores de siringaldeído três vezes maiores que a concentração de vanilina. A justificativa para esta observação pode ser atribuída à utilização de barris novos no presente estudo. Normalmente, o teor de siringaldeído é o dobro de teor de vanilina em destilados de uva maturados em carvalho (VLASSOV & MARUZHENKOV, 1999, RODRIGUEZ-SOLANA et al., 2014). Esses autores citam que valores da relação siringaldeído/vanilina entre 1,4 e 2,5 indicam envelhecimento bem conduzido e que a relação

siringaldeído/vanilina em valores muito baixos também pode ser utilizado para avaliar possível adição de vanilina comercial como flavorizante para intensificar o aroma de bebidas destiladas.

A transformação dos aldeídos benzóicos em respectivos ácidos benzóicos parece ocorrer na mesma cinética, pois a relação siringaldeído/vanilina tem sido reportada como praticamente constante para destilados envelhecidos (CERNÍSEV, 2016; CANAS et al., 2004; CANAS et al., 2013, RODRIGUEZ-SOLANA et al., 2014).

As cachaças da presente pesquisa apresentaram ao final do período de envelhecimento concentrações de vanilina de 2,2, 6,5 e 5,5 mg /100mL de álcool anidro para carvalho francês tosta média, francês tosta forte e americano tosta média, respectivamente. Vanilina é o aldeído fenólico que mais influencia o aroma de destilados devido ao seu baixo limiar de detecção sensorial (320 µg/L), trazendo aromas agradáveis de baunilha (BOIDRON et al., 1988). Destilados de uva de alta qualidade foram associados com alta relação ácido gálico/vanilina na composição (VAN JAARSVELD et al., 2009; GIMENEZ-MARTÍNEZ et al., 2001; GÓMEZ-CORDOVÉS et al., 1997), uma vez que valores muito baixos podem indicar adulteração. No presente estudo, para 5 anos de envelhecimento, os valores para a relação de ácido gálico/vanilina foram de 6,9 para carvalho francês tosta média, 3,3 para carvalho francês tosta forte e 2,1 para carvalho americano tosta média, alterando, portanto, de acordo com a espécie da madeira e intensidade de tosta.

Viriot et al. (1993) citaram que os polifenóis derivados da lignina presentes em destilados envelhecidos atuam como marcadores para verificar a autenticidade dessas bebidas, sendo que a análise compreensiva da concentração dos produtos de degradação da lignina permite a diferenciação de destilados envelhecidos, de acordo com o tempo de maturação. Segundo os autores, as relações entre os aldeídos benzóicos (vanilina e siringaldeído) e os aldeídos cinâmicos (coniferaldeído e sinapaldeído) podem ser usadas para avaliar a autenticidade de destilados envelhecidos.

Observando a concentração total dos compostos derivados da lignina (coniferaldeído, vanilina, ácido vanílico, sinapaldeído, siringaldeído e ácido sirínico) aos 5 anos de envelhecimento, os tratamentos NF e TM apresentam valores duas vezes maiores (131,5 e 127,5 mg/L) que os destilados extra envelhecidos definidos por CERNÍSEV (2016) (61,3 mg/L)

Segundo Cernísev (2016) os aldeídos e os ácidos aromáticos podem ser considerados os principais marcadores de qualidade em destilados envelhecidos. Os ácidos benzóicos (sirínico e vanílico) podem ser usados para caracterizar destilados em função do tempo de envelhecimento. Para destilados de mosto fermentado de uva com até 25 anos de envelhecimento a quantidade total desses ácidos aumentou com o tempo. No mesmo estudo, dividiu os destilados de uva analisados em 4 grupos em função do tempo de envelhecimento e estabeleceu faixa de valores para os

compostos fenólicos e as relações entre si. Além disso, de modo geral, observou-se que a concentração de compostos de envelhecimento de cachaça envelhecida por 5 anos (60 meses) se assemelha às médias obtidas para destilados de uva “envelhecidos” ou “extra envelhecidos” (Tabela 9).

A literatura cita concentrações padrão de compostos fenólicos marcadores de envelhecimento em destilados comerciais, tais como *armagnac* (PUECH, 1988), *cognac* (VIRIOT et al., 1993) *whiskey bourbon* (MacNAMARA et al., 2001), *brandies* (VAN JAARSVELD et al., 2009), *Scotch whiskey* (AYLOTT & MACKENZIE, 2010) e *grapa* (RODRIGUEZ-SOLANA et al., 2014) (Tabela 10). Os destilados da presente pesquisa envelhecidos por 5 anos apresentaram grau de maturação baseado nos compostos de envelhecimento semelhantes aos *cognacs* e *whiskies* maturados por 20 anos ou mais.

Tabela 9. Intervalo de concentração (mg/L), valores médios e razões entre os compostos fenólicos marcadores de envelhecimento de destilados de uva em função do tempo de maturação (Cernîsev, 2016).

	Cernîsev (2016)				Presente pesquisa
	Brandy				
	Jovens (< 5 anos)	Moderados (5 a 10 anos)	Envelhecidos (10 a 20 anos)	Extra (>20 anos)	
				5 anos (60 meses)	
Coniferaldeído	2,4 – 7,3 (4,4)	3,2 – 5,2 (4,3)	2,6 -5,4 (3,9)	0,5 – 3,1 (2,4)	1,0 – 1,43 (1,1)
Vanilina	2,3 – 6,2 (4,0)	6,0 – 10,9 (8,6)	8,6 – 14,9 (12,3)	14,6 – 18,4 (16,7)	2,2 – 6,5 (4,7)
Ácido vanílico	0,2 – 1,2 (0,7)	1,2 – 2,5 (1,7)	2,0 – 4,8 (3,5)	4,1 – 6,1 (4,5)	4,5 – 9,2 (7,0)
Soma bloco guaiacil	4,9 – 14,7 (9,1)	10,4 – 20,8 (14,6)	13,2 – 25,1 (19,7)	19,2 – 27,6 (23,6)	7,7 – 16,7 (12,9)
Vanilina / Coniferaldeído	0,8 – 1,0 (0,9)	1,9 – 2,1 (2,0)	2,8 – 3,3 (3,2)	5,9 – 29,2 (7,0)	2,1 – 6,2 (4,0)
Ácido vanílico / Vanilina	0,1 – 0,2 (0,18)	0,20 – 0,22 (0,2)	0,23 – 0,32 (0,28)	0,27 – 0,33 (0,28)	1,3 – 2,0 (1,6)
Sinapaldeído	5,0-14,5 (10,0)	6,9 – 9,8 (7,8)	2,8 – 5,4 (3,5)	0,5 – 2,9 (1,6)	1,5 – 2,93 (2,3)
Siringaldeído	4,5 – 12,5 (8,1)	12,8 – 22,7 (17,6)	19,4 – 28,8 (23,2)	24,6 – 32,2 (27,8)	8,3 – 25,1 (19,4)
Ácido siringico	0,4 – 2,9 (1,3)	2,0 – 6,9 (4,9)	4,9 – 12,8 (8,4)	6,4 – 11,5 (8,3)	4,8 – 11,5 (8,7)
Soma bloco siringil	9,9 – 29,9 (19,4)	21,7 – 40,3 (30,3)	27,1 – 46,0 (35,1)	31,5 – 46,6 (37,7)	14,5 – 39,3 (30,4)
Siringaldeído/Sinapaldeído	0,8 – 0,9 (0,81)	1,9 – 2,3 (2,2)	5,3 – 6,9 (6,6)	11,1 – 49,2 (17,4)	5,43 – 9,58 (7,8)
Ácido Siringico/Siringaldeído	0,1 – 0,2 (0,16)	0,2 – 0,3 (0,28)	0,3 – 0,5 (0,4)	0,26 – 0,35 (0,3)	0,40 – 0,58 (0,5)
Soma ácidos vanílico e siringico	0,6 – 4,1 (2,0)	3,2 – 9,4 (6,6)	6,9 – 17,6 (11,9)	10,5 – 17,6 (12,8)	9,3 – 20,7 (15,7)
Siringaldeído / Vanilina	1,9 – 2,1 (2,0)	2,0 – 2,1 (2,04)	1,8 – 2,2 (1,9)	1,6 – 1,8 (1,7)	3,8 – 4,5 (4,0)
Ácido siringico/Ácido vanílico	1,9 – 2,4 (2,0)	1,7 - 2,9 (2,8)	2,4 – 2,7 (2,5)	1,6 – 1,9 (1,8)	1,1 – 1,3 (1,2)

Tabela 10. Valores médios (mg/L) dos compostos fenólicos encontrados em diversos destilados envelhecidos comerciais.

	Aylott & Mackenzie, 2010	MacNamara et al., 2001	van Jaarsveld et al., 2009	Puech, 1988	Viriot et al., 1993	Rodriguez-Solana et al., 2014	Presente pesquisa
	<i>Whisky</i>	<i>Bourbon</i> (10 anos)	<i>Brandy</i>	<i>Armagnac</i> (5 anos)	<i>Cognac</i> (30 anos)	Grapa (1 a 6 anos)	Cachaça (5 anos)
Coniferaldeído						6,5	1,1
Vanilina	2,8				5,8	3,7	4,7
Ácido vanílico	1,8				3,1	1,8	7,0
Soma bloco guaici						12,0	12,9
Vanilina / Coniferaldeído		2,3				0,6	4,0
Ácido vanílico / Vanilina	0,6		0,4	1,0	0,5	0,5	1,6
Sinapaldeído						5,5	2,3
Siringaldeído	5,1				10,9	8,0	19,4
Ácido siringico	2,5				4,0	3,4	8,7
Soma bloco siringil						16,9	30,4
Siringaldeído / Sinapaldeído			6,5				7,8
Ácido siringico / Siringaldeído						0,4	0,5
Siringaldeído / Vanilina		2,1	1,7	2,8	1,9		4,0

Verificou-se na Tabela 11 e na Figura 7 que os compostos que mais se ajustam ao comportamento linear são o ácido sirínico ($R^2 = 0,75$), o ácido gálico ($R^2 = 0,64$) e o siringaldeído ($R^2 = 0,59$) ao longo do período de envelhecimento. Aldeídos e ácidos podem ser considerados os principais marcadores de qualidade para destilados envelhecidos (CERNÍSEV, 2016).

O envelhecimento de grapa em carvalhos de diferentes origens estudado por Rodriguez-Solana et al. (2014), demonstrou correlações positivas entre a lignina e os compostos vanilina e siringaldeído. No entanto, não foi observada correlação entre esses dois congêneres de envelhecimento. Os ácidos benzóicos se correlacionaram positivamente com os compostos da via guaiacil, siringaldeído e sinapaldeído. O ácido gálico mostrou correlação positiva com os ácidos benzóicos e com os aldeídos correspondentes.

Tabela 11. Coeficiente de determinação calculado por regressão linear da evolução dos compostos de envelhecimento derivados da lignina.

Composto	R^2
Ácido sirínico	0,7502
Ácido gálico	0,6426
Siringaldeído	0,5964
Vanilina	0,4607
Sinapaldeído	0,1854
Coniferaldeído	0,1185
Ácido vanílico	0,0438

Figura 7. Evolução da concentração dos principais compostos fenólicos marcadores do envelhecimento de cachaça: ajuste à equação linear.

Sugere-se que o ácido siríngico seja o principal composto marcador do processo de envelhecimento, uma vez que sua concentração aumenta de maneira linear ao longo do tempo. Na Figura 8 é possível observar este comportamento para cada tratamento. O envelhecimento conduzido em barril carvalho francês com tosta forte apresenta o maior ajuste ($r^2 = 0,9627$), seguido pelo carvalho francês de tosta média ($r^2 = 0,9564$) e pelo barril de carvalho americano com tosta média ($r^2 = 0,9499$).

Figura 8. Evolução da concentração do ácido siríngico durante o período de envelhecimento para cada tratamento estudado: ajuste à equação linear.

Legenda: NF = Carvalho Francês, tosta forte; NM = Carvalho francês, tosta média; TM = Carvalho americano, tosta média.

As quantidades totais de compostos derivados do álcool coniferílico (soma de coniferaldeído, vanilina e ácido vanílico – via guacil) e do álcool sinapílico (soma de sinapaldeído, siringaldeído e ácido siríngico – via siringil) aumentaram com o tempo de envelhecimento (Figura 9). A maior concentração final foi para os compostos derivados do álcool sinapílico (via guacil). Na Figura 10 observa-se a maior evolução da via guacil em todos os tratamentos estudados, sendo que as maiores concentrações foram observadas no carvalho francês de tosta forte (NF) e carvalho americano com tosta média (TM) e menores concentrações para carvalho francês de tosta média (NM). O mesmo comportamento foi observado para destilados de uva (Cerínsev, 2016), no entanto, destilados com mais de 25 anos de envelhecimento apresentaram ligeira diminuição no conteúdo desses compostos aromáticos devido às transformações químicas, tais como esterificação, demetilação, descarboxilação, condensação e conversão em fenóis voláteis. Segundo o autor, é possível aferir o tempo de envelhecimento de destilados jovens e moderadamente envelhecidos (<25 anos) usando as relações entre os conteúdos dos componentes fenólicos guacóis e siringóis derivados da lignina. Foi observada correlação positiva entre a idade de destilados maturados por até 25 anos e a concentração dos componentes de degradação da lignina.

Figura 9. Evolução da concentração dos principais aldeídos e ácidos fenólicos durante o envelhecimento

Figura 10. Evolução da concentração dos principais aldeídos e ácidos fenólicos durante o envelhecimento para cada tratamento: Carvalho francês com tosta forte (NF), carvalho francês com tosta média (NM) e carvalho americano com tosta média (TM).

Legenda: CN = Coniferaldeído; VN = Vanilina; AV = Ácido vanílico; SP = Sinapaldeído; SG = Siringaldeído; AS = Ácido siríngico.

A soma das concentrações dos ácidos vanílico e siríngico pode ser considerado parâmetro para caracterizar o grau de envelhecimento dos destilados (Cerínsev, 2016). Na presente pesquisa a concentração dos ácidos benzóicos (siríngico e vanílico) aumentaram com o tempo de envelhecimento (Figura 11). As cachaças apresentaram ao final do período de envelhecimento concentrações totais de ácidos vanílico e siríngico de 9,3, 20,7 e 17,4 mg /100mL de álcool anidro para carvalho francês tosta média, francês tosta forte e americano tosta média, respectivamente.

Figura 11. Soma dos ácidos vanílico e sirínico para carvalho francês tosta média (NM); carvalho francês tosta forte (NF) e carvalho americano tosta média (TM).

4.1.2.2. Análise multivariada

O gráfico de *screen plot* (Figura 12) foi utilizado para definir as dimensões a serem exploradas. Como pode ser observado, as dimensões 1 e 2 representam a maior parte (72,3%) da informação (variância) explicada. Outro ponto importante analisado é a qualidade de representação do $\cos^2$. Componentes com alto valor de $\cos^2$ contribuem de maneira mais significativa indicando boa representação da variável no Componente Principal. Quanto maior este valor, mais próxima à circunferência do círculo de correlação a variável é observada (MARDIA, KEMT & BIBBY, 1989). Neste sentido, com uma análise mais aprofundada dos congêneres de maturação, pode-se traçar um grau de hierarquia segundo as contribuições de cada variável (Figura 13). Componentes com coloração em vermelho representam um alto valor de $\cos^2$, em amarelo, valores médios e aqueles em azul, apresentam um baixo valor de $\cos^2$.

A contribuição das variáveis considerando uma dada dimensão é expressa em porcentagem. Variáveis mais relacionadas com as primeiras dimensões, são mais importantes na explicação da variância dos dados. A contribuição média esperada para cada variável é de 11,11% (100% dividido por 9), considerando que são 9 variáveis ativas estudadas (congêneres de maturação).

Figura 12. *Screen plot* da variância obtida para cada dimensão gerada pela Análise Fatorial Múltipla (AFM).

Na Figura 13 verificou-se a separação de 3 grupos em função do tempo de envelhecimento: o primeiro composto por amostras envelhecidas por 48 e 60 meses, o segundo por amostras mais jovens, com apenas 6 meses de envelhecimento e, o terceiro, composto principalmente por amostras com tempos intermediários. A formação do terceiro grupo (em vermelho) com amostras de diferentes tempos de envelhecimento pode ser justificada devido ao desbalanço amostral, visto que apenas amostras envelhecidas em carvalho francês possuíam diferentes tratamentos de tosta. Na Análise de Componentes Principais (PCA) no estudo de Rodriguez-Solana et al. (2014), também é possível observar a separação das amostras de grapa envelhecidas em função das espécies e das origens do carvalho usado no processo de envelhecimento. É importante ressaltar que os dados de CERNÍSEV (2016) plotados como variáveis suplementares ao conjunto de dados ajuda a melhor entender o comportamento dos resultados. As amostras mais jovens (6 meses de envelhecimento) estão no mesmo grupo (em amarelo) das que o autor define como destilados jovens (<5 anos) ou moderados (5-10 anos). As amostras mais envelhecidas (48 e 60 meses) estão agrupadas juntamente com destilados envelhecidos (10-20 anos) e extra-envelhecidos (>20 anos) (em azul). Tais resultados indicam que o processo de maturação do destilado ocorre de forma mais acelerada quando realizado em barris novos, ou seja, utilizados pela primeira vez, pois CERNÍSEV (2016) estudou amostras envelhecidas em barris já utilizados.

Figura 13. Dendrograma da análise de agrupamento (Cluster) das amostras de cachaça envelhecidas em diferentes barris de carvalho incluídos os resultados dos valores médios de cada classe estabelecida por CERNÍSEV (2016).

Legenda: Jovem_x_<5anos = Pouco envelhecido (<5 anos); Moderado_x_5-10yrs = Moderadamente envelhecido (5-10 anos); Envelh_x_10-20yrs = Envelhecido (10-20 anos); Extra_envelh_x_>20yrs = Extra envelhecidos (>20anos). T_M = Carvalho Americano, tosta média; N_M = Carvalho Francês, tosta média; N_F = Carvalho Francês, tosta forte.

Observando a Figura 14, é possível explicar 80,8% da variância dos dados em função das razões entre os congêneres de maturação nas dimensões 1 e 2. Verificou-se a formação de três grupos com comportamentos semelhantes. As relações Siringaldeído/Vanilina (SG.VN) e Ácido siríngico/ácido vanílico (AS.AV) são as que mais contribuem. Em seguida, encontraram-se as relações Siringaldeído/Sinapaldeído (SG.SP) e Ácido vanílico/Vanilina (AV.Vn). Por último, as relações Vanilina/Coniferaldeído (Vn.Cn) e Ácido Siríngico/Siringaldeído (AS.SG). A relação SG/VN tem mais relação com a dimensão 2. Já a a relação dos ácidos siríngico e vanílico (final da sequência de oxidação) tem mais contribuição na dimensão 1, o que evidencia a elevada relação desta dimensão com a variável tempo.

Figura 14. Contribuição das razões entre os compostos fenólicos marcadores de envelhecimento nas dimensões 1 e 2.
Legenda: SG.Vn = Siringaldeído/Vanilina; SG.SP = Siringaldeído/Sinapaldeído; AS.AV = Ácido Siríntrico/Ácido Vanílico; Vn. Cn = Vanilina/Coniferaldeído; AS.SG = Ácido siríntrico/ Siringaldeído; AV.Vn = Ácido Vanílico/Vanilina.

Analisando a Tabela 12, os compostos ácido siríntrico, vanilina e siringaldeído possuem $\cos^2$ de 0,928; 0,911 e 0,85 para a dimensão 1, representando uma contribuição de 21,7; 21,29 e 19,86%, valores próximos de duas vezes acima da média esperada. Estes compostos, portanto, contribuem para a diferenciação dos indivíduos de acordo com a primeira dimensão, onde é possível perceber a separação dos indivíduos de acordo com o tempo de envelhecimento (Figura 15).

Tabela 12. Contribuição das variáveis aos componentes principais (%) e $\cos^2$ para as dimensões 1, 2 e 3.

Variáveis	Dim.1	contribuição	cos2	Dim.2	contribuição	cos2	Dim.3	contribuição	cos2
Ácido vanílico	0,686	11.005	0,471	0,5	11.330	0,253	-0,39	13.452	0,152
Ácido siríntrico	0,963	21.700	0,928	-0,13	0,76	0,017	0,01	0,006	0
Vanilina	0,954	21.299	0,911	0,03	0,041	0,001	0,08	0,594	0,007
Siringaldeído	0,922	19.866	0,85	-0,1	0,403	0,009	0,14	1.832	0,021
Coniferaldeído	-0,129	0,39	0,017	0,88	34.687	0,775	0,22	4.229	0,048
Sinapaldeído	-0,239	1.338	0,057	0,86	33.384	0,746	0,28	6.730	0,076
5-HMF	0,692	11.196	0,479	0,33	4.848	0,108	-0,57	28.270	0,319
Furfural	0,442	4.561	0,195	0,4	7.227	0,161	0,46	18.603	0,21
Ácido gálico	0,608	8.644	0,37	-0,4	7.321	0,164	0,55	26.283	0,297

Na análise de componentes principais, as dimensões são independentes umas das outras com relação às variáveis que as compõem. Observando a segunda dimensão, os componentes que mais contribuem para explicar a variância dos dados são os aldeídos cinâmicos (coniferaldeído e sinapaldeído), compostos primeiramente formados na via de oxidação da lignina, portanto, esta dimensão não está relacionada com o tempo (Figura 15) e pode estar atrelada a outras variáveis estudadas como nível de tosta e espécie de madeira. Observa-se uma alta contribuição do ácido

siríngico para a dimensão 1. Neste estudo já foi observado que este composto aumenta linearmente ao longo do tempo de envelhecimento para todos os tratamentos, evidenciando mais uma vez que a dimensão 1 está fortemente relacionada com a variável tempo. Outros compostos como Vanilina e siringaldeído também contribuíram para a dimensão 1. Com relação a dimensão 2, observa-se os compostos coniferaldeído e sinapaldeído, o que sugere que suas concentrações podem ser influenciadas pelo nível de tosta ou espécie de madeira utilizado.

Figura 15. Contribuição dos congêneres de maturação nas dimensões 1 e 2 da AFM.

Legenda: Coniferaldehyde = coniferaldeído; Sinapaldehyde = sinapaldeído; Vanillic_Acid = ácido vanílico, X5.HMF = 5-hidroximetilfurfural; Vanillin = Vanilina; Syringaldehyde = siringaldeído; Syringic_Acid = ácido siríngico; Galic_acid = ácido gálico.

Nas Figuras 16, 17 e 18 nota-se, respectivamente ao longo das dimensões 1 e 2 uma separação dos indivíduos aqui estudados de acordo com o tempo, espécie de madeira e o nível de tosta utilizada. Na Figura 16 é possível observar os dados de CERNÍSEV (2016) plotados em sequência ao longo da dimensão 1 (tempo), bem como a distribuição dos tratamentos seguindo a mesma sequência, sendo indivíduos mais jovens, com 3, 6 e 12 meses posicionados próximos ao que o autor define como jovem (<5 anos) e indivíduos mais velhos com 48 e 60 meses próximos aos envelhecidos e extra-envelhecidos (>10 anos). Nas Figuras 17 e 18, a distribuição dos indivíduos não está clara quanto à madeira e tosta utilizada em nenhuma das dimensões. Isso pode ser atribuído ao desbalanço amostral do estudo, pois somente amostras envelhecidas em carvalho francês possuíam diferentes níveis de tosta.

Figura 16. Distribuição dos tratamentos estudados em função do tempo de envelhecimento nas dimensões 1 e 2 incluídos os valores médios de cada classe estabelecida por CERNISEV (2016).

Legenda: Young_x_<5yrs = jovens (<5 anos); Moderate_x_5-10yrs = moderados (5-10 anos); Old_x_10-20yrs = envelhecidos (10-20 anos); Extra_old_x_>20yrs = Extra-envelhecidos (>20anos). CA = Carvalho Americano; CF = Carvalho Francês; f = tosta forte; m = tosta média.

Figura 17. Distribuição dos indivíduos estudados em função da espécie de madeira nas dimensões 1 e 2 incluídos os valores médios de cada classe estabelecida por CERNISEV (2016).

Legenda: Young_x_<5yrs = jovens (<5 anos); Moderate_x_5-10yrs = moderados (5-10 anos); Old_x_10-20yrs = envelhecidos (10-20 anos); Extra_old_x_>20yrs = Extra-envelhecidos (>20anos). CA = Carvalho Americano; CF = Carvalho Francês; f = tosta forte; m = tosta média.

Figura 18. Distribuição dos indivíduos estudados em função do nível de tosta nas dimensões 1 e 2 incluídos os valores médios de cada classe estabelecida por CERNISEV (2016).

Legenda: Young_x_<5yrs = jovens (<5 anos); Moderate_x_5-10yrs = moderados (5-10 anos); Old_x_10-20yrs = envelhecidos (10-20 anos); Extra_old_x_>20yrs = Extra-envelhecidos (>20anos). CA = Carvalho Americano; CF = Carvalho Francês; f = tosta forte; m = tosta média.

4.2. Análises sensoriais

4.2.1. Análise sensorial preliminar

4.2.1.1. Painel especialista

Nos resultados relativos ao painel especialista, a Figura 19 apresenta o agrupamento das amostras, baseado nas similaridades e diferenças e os termos descritivos utilizados para caracterizar cada amostra agrupada. O gráfico da análise multivariada explica 54,68% da variância de 6 amostras de cachaça envelhecida com diferentes tostas. As elipses possuem 95% de confiança.

A bebida recém-destillada apresenta características sensoriais agressivas e forte sabor alcoólico (BORTOLETTO, 2016), fato que pode ser observado com o agrupamento das amostras M1, M3 e F1 como similares sendo descritas como “alcoólico”, opostas às amostras M5, F3 e F5, qualitativamente descritas com termos como “frutado”, “aveludado” e “adocicado”. A maturação de bebidas destiladas é principal fator para a caracterização, pois aproximadamente 60% dos

compostos aromáticos presentes na bebida são oriundos da madeira ou da interação da madeira com o destilado, sendo o restante oriundo da matéria prima e da fermentação, concentrados no processo de destilação. (CONNER; REID & JACK, 2003).

As amostras de cachaças com 3 anos de envelhecimento e diferentes tostas, se encontram em lados opostos, ou seja, são consideradas diferentes, evidenciando que há interferência da tosta no perfil sensorial. Segundo Piggot & Duncan (1989), a degradação térmica da madeira confere para a bebida diversos benefícios como: remoção de elementos que produzem sabor e aroma indesejáveis. Através do termo-tratamento aplicado nas aduelas do barril a hemicelulose gera produtos de caramelização, provenientes da quebra das moléculas de açúcar por desidratação ou reação de Maillard (BOIDRON et al., 1988; CHATONNET & BOIDRON, 1989), o que justifica a atribuição de termos como amadeirado, aveludado e adocicado para as amostras com tosta forte. Entre os polifenóis formados a partir da tosta, destacam-se os originados da série guaiaquil e siringil, que são responsáveis pelas sensações organolépticas de “especiarias” (BORTOLETTO, 2013), termo citado para as amostras de tosta forte 1 e 3 anos.

O painel especialista foi capaz de distinguir as amostras avaliadas, identificando evolução sensorial da cachaça ao longo do tempo, devido ao posicionamento sequencial das amostras de tosta forte 1, 3 e 5 anos ao longo da dimensão 1. Além disso, os termos descritivos utilizados por este painel caracterizaram os diferentes tratamentos com coerência.

Figura 19. Representação gráfica por análise fatorial múltipla do posicionamento e descritores sensoriais realizado pelos especialistas.

Legenda: M1 = 1 ano de envelhecimento em tosta média; M3 = 3 anos de envelhecimento em tosta média; M5 = 5 anos de envelhecimento em tosta média; F1 = 1 ano de envelhecimento em tosta forte; F3 = 3 anos de envelhecimento em tosta forte; F5 = 5 anos de envelhecimento em tosta forte.

4.2.1.2. Painel consumidor

A Figura 20 representa o posicionamento das amostras quanto às suas similaridades e diferenças e demonstra os descritores mencionados para cada exemplar pelos consumidores não treinados. A análise fatorial múltipla tem 49,65% de variância explicada das 6 amostras e as elipses possuem 95% de confiança.

Semelhante ao painel especialista, observou-se que as cachaças M3 e F3 foram alocadas em espaços opostos, o que indica que a tosta (média ou forte) influenciou significativamente na percepção sensorial das mesmas, dado que foram mantidas em envelhecimento pelo mesmo período. O descritor mais amplamente citado para a amostra com tosta média envelhecida por 3 anos foi “alcoólico”, e para a tosta forte foi “média”, evidenciando que uso da tosta forte altera a percepção agressiva da cachaça.

Houve sobreposição entre as amostras F1 e M5 e para ambas só foram mencionados os descritores “média” e “amadeirado”, o que demonstra que quando não há uma lista pré-existente com termos referenciais relacionados ao produto avaliado, as descrições dos consumidores podem ser pouco óbvias (DELARUE, 2014).

As amostras F5 e M1 caracterizadas como “aveludadas”, “qualidade” e “amargo”, também estão sobrepostas, indicando que o fator tempo de envelhecimento não foi significativo para diferenciá-las perante o painel não especializado, o que demonstra que as diferenças mais bruscas podem passar despercebidas pelos consumidores.

Percebeu-se que os consumidores têm capacidade de distinguir amostras bem diferentes e com características mais marcantes. Porém quando se tratam de distinções menos claras, o painel tem dificuldade em determinar as divergências e em descrevê-las com a acurácia de um especialista.

Alguns cientistas sensoriais consideram que o uso de consumidores para tarefas sensoriais descritivas não é apropriado, pois os consumidores não têm consenso e reprodutibilidade, bem como a compreensão do significado dos descritores sensoriais, só conseguindo dizer o que gostam ou não gostam (STONE & SIDEL, 1993; LAWLESS & HEYMANN, 1999).

Figura 20. Representação gráfica por análise fatorial múltipla do posicionamento e descritores sensoriais realizado pelos consumidores.

Legenda: M1 = 1 ano de envelhecimento em tosta média; M3 = 3 anos de envelhecimento em tosta média; M5 = 5 anos de envelhecimento em tosta média; F1 = 1 ano de envelhecimento em tosta forte; F3 = 3 anos de envelhecimento em tosta forte; F5 = 5 anos de envelhecimento em tosta forte.

4.2.1.3. Consumidores vs. especialistas

Para garantir resultados válidos, é necessário avaliar a confiabilidade e a estabilidade das configurações do produto. Com esta finalidade, calculou-se o Coeficiente RV. Mais comumente, o coeficiente RV é aplicado para avaliar a similaridade entre duas configurações, seja entre sessões replicadas, entre métodos ou entre membros do painel. O coeficiente RV é uma generalização do coeficiente de correlação de Pearson ao quadrado, quanto mais próximo de 1, mais semelhante são as matrizes de dados (ABDI, 2007; ROBERT & ESCOUFIER, 1976).

A Figura 21 representa a comparação entre consumidores e especialistas. O coeficiente observado é considerado alto (0,86), implicando que ambos os painéis utilizaram critérios parecidos para discriminação das amostras por meio do posicionamento. Um coeficiente RV de 0,7 foi citado como um ponto de corte para similaridade suficiente (CARTIER et al., 2006; HOPFER & HEYMANN, 2013; NESTRUD & LAWLESS, 2008).

Na Figura 22 verificou-se que as elipses para o painel especialista são maiores que as do painel consumidor, o que é justificado pelo número de provadores contidos em cada painel (12 especialistas e 36 consumidores). Husson & Cadoret (2012) observaram que as elipses de confiança em métodos holísticos tendem a ser muito pequenas, além disso, o tamanho da elipse aumenta de acordo com a diminuição do número de provadores.

Devido ao número limitado de especialistas, cogitou-se realizar mais de uma avaliação com este painel, como meio de diminuir o tamanho das elipses de confiança. Porém, Dehlholm (2014) sugere que para a segunda e a terceira repetição as avaliações parecem menos espontâneas e podem envolver alguns vieses de memória. Dessa forma, se o objetivo da avaliação é medir a percepção instintiva do provador, torna-se mais apropriado realizar apenas uma avaliação por indivíduo.

Figura 21. Representação gráfica dos painéis por análise fatorial múltipla.

Figura 22. Comparação entre elipses de confiança para painel especialista (a) e consumidor (b).

Legenda: M1 = 1 ano de envelhecimento em tosta média; M3 = 3 anos de envelhecimento em tosta média; M5 = 5 anos de envelhecimento em tosta média; F1 = 1 ano de envelhecimento em tosta forte; F3 = 3 anos de envelhecimento em tosta forte; F5 = 5 anos de envelhecimento em tosta forte.

4.2.2. Análise sensorial conclusiva

Observando o gráfico de *screen plot* (Figura 23) percebeu-se que, após a primeira dimensão, as dimensões 2 e 3 apresentam valores próximos de variância explicada, por isso, para representar um total de 64,3%, decidiu-se analisar as 3 primeiras dimensões.

Figura 23. *Screen plot* da variância obtida para cada dimensão gerada pela Análise Fatorial Múltipla (AFM).

As Figuras 24 e 25 representam o posicionamento das amostras de acordo com suas similaridades e diferenças nas dimensões 1, 2 e 3. Observou-se distanciamento da amostra comercial nas duas configurações, o que pode ser explicado devido ao grau de uso do barril utilizado para envelhecimento (barril de extenso uso) ou adição de corante caramelo, uma vez que foi rotulada como envelhecida 3 anos e caracterizada pelo painel como adocicada bem como, oposta aos descritores picante e amargo.

Analisando as dimensões 1 e 2 (Figura 24), verificou-se que descritores como “alcoólico”, “picante” e “pungente” novamente foram citados para amostras menos envelhecidas. As amostras com mais tempo de envelhecimento foram definidas com “torrado” e “amadeirado”. Com relação ao posicionamento das amostras, observou-se um grupo formado por amostras com tosta forte ao centro e as amostras com tosta média 1 e 3 anos separadas da que possui 5 anos ao longo da dimensão 2

Na representação das dimensões 1 por 3 (Figura 25), observou-se o posicionamento das amostras com tosta forte 1 e 3 anos, definidas como “pungentes”, oposto à amostra de tosta forte 5 anos, melhor definida como “aveludada” e “frutada”. As amostras de tosta média 3 e 5 anos,

estão agrupadas, enquanto a amostra com 1 ano de envelhecimento se encontra um pouco mais distante, caracterizada como “amargo”, “ácido” e “alcoólico”.

Figura 24. Representação das amostras de cachaças envelhecidas em diferentes barris de carvalho, com diferentes tempos de envelhecimento nas dimensões 1 e 2.

Legenda: CM = cachaça comercial; M1 = 1 ano de envelhecimento em tosta média; M3 = 3 anos de envelhecimento em tosta média; M5 = 5 anos de envelhecimento em tosta média; F1 = 1 ano de envelhecimento em tosta forte; F3 = 3 anos de envelhecimento em tosta forte; F5 = 5 anos de envelhecimento em tosta forte.

Figura 25. Representação das amostras de cachaças envelhecidas em diferentes barris de carvalho, com diferentes tempos de envelhecimento nas dimensões 1 e 3.

Legenda: CM = cachaça comercial; M1 = 1 ano de envelhecimento em tosta média; M3 = 3 anos de envelhecimento em tosta média; M5 = 5 anos de envelhecimento em tosta média; F1 = 1 ano de envelhecimento em tosta forte; F3 = 3 anos de envelhecimento em tosta forte; F5 = 5 anos de envelhecimento em tosta forte.

O mapa de preferência observado na Figura 26 auxilia na compreensão dos resultados. Amostras correspondentes aos níveis de preferência mais altos, encontram-se nas zonas mais avermelhadas, com enquanto posicionadas nas áreas em azul, correspondem aos níveis de preferência mais baixos. A amostra comercial apresentou maiores notas, podendo ser justificado pelo maior dulçor. As amostras com tosta forte (1, 3 e 5 anos) possuem maiores notas quando comparadas com as de tosta média (1, 3 e 5 anos). Também é possível notar que amostras menos envelhecidas (1 e 3 anos) possuem notas mais baixas, para os dois tipos de tosta. Estes resultados possibilitam afirmar que tanto a tosta quanto o tempo de envelhecimento atribuem influências sensoriais positivas ao produto.

Figura 26. Mapa de preferência gerado a partir de coordenadas da análise de *Napping* junto à avaliação hedônica (impressão global) sobre amostras de cachaaças envelhecidas em barris com diferentes tostas e tempos.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Atribuir o tempo de envelhecimento como parâmetro de qualidade em destilados não necessariamente condiz com a caracterização química e sensorial do produto. Como observado nesta pesquisa, fatores como espécie da madeira e grau de tosta podem ser trabalhados para elevar mais rapidamente a presença de congêneres encontrados em bebidas mais maduras, o que permite comparar a qualidade química de cachaça envelhecida por cinco anos com destilados envelhecidos por vinte anos.

Os congêneres estudados podem ser utilizados para determinar o grau de envelhecimento em cachaça. Dentre eles, o ácido siríngico apresentou maior potencial para caracterizar o envelhecimento.

A metodologia *napping* utilizada neste estudo revelou que a intensidade da tosta no barril de envelhecimento da cachaça provoca um perfil sensorial diferenciado tanto para o painel consumidor quanto para o especialista. Entre os diferentes tratamentos combinando tempo de envelhecimento e tosta, as amostras menos envelhecidas com tosta forte, se aproximaram sensorialmente das amostras com mais tempo de envelhecimento.

Com relação a metodologia Ultra-Flash-Profile, percebeu-se que o painel especialista apresenta maior discernimento e clareza ao caracterizar as amostras, enquanto o painel consumidor revelou dificuldade em verbalizar sua opinião. Sendo assim, para o estudo de amostras complexas como destilados envelhecidos, a utilização de um painel especialista revela informações mais proveitosas do ponto de vista qualitativo, porém é necessário trabalhar com um número maior de provadores ou repetições para aumentar a confiabilidade dos dados.

Os dados relativos às análises com painel especialista treinado, demonstraram a percepção tanto da tosta quanto do tempo, bem como a preferência por produtos mais envelhecidos e com tosta forte.

REFERÊNCIAS

- ABDI, H. Rv and congruence coefficients. **Encyclopedia of Measurement & Statistics**. Ed. N.J. Salkind. Thousand Oaks, USA: SAGE publications Inc, p. 849-853. 2007.
- ALBERT, A.; VARELA, P.; SALVADOR, A.; HOUGH, G.; FISZMAN, S. Overcoming the issues in the sensory description of hot served food with a complex texture. Application of QDA, flash profiling and projective mapping using panels with different degrees of training. **Food Quality and Preference** v. 22, p. 463-473. 2011.
- ALCARDE, A.R; SOUZA, L.M.; BORTOLETTO, A.M. Ethyl carbamate kinetics in double distillation of sugar cane spirit. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 118, n. 1, p. 27-31. 2012.
- AMERINE, M.A.; OUGH, C.S. **Methods for analysis of musts and wines**. New York: John Wiley & Sons. 341p. 1980.
- ANJOS, J.P.; CARDOSO, M.G.; SACZK, A.A.; ZACARONI, L.M.; SANTIAGO, W.D.; DÓREA, H.S.; MACHADO, A.M.R. Identificação do carbamato de etila durante o armazenamento da cachaça em tonel de carvalho (*Quercus* sp) e recipiente de vidro. **Quimica Nova**, v. 34, n. 5, p. 874-878. 2011.
- AQUINO, F.W.B.; RODRIGUES, S.; NASCIMENTO, R.F.; CASIMIRO, A.R.S. Simultaneous determination of aging markers in sugar cane spirits. **Food Chemistry**, v. 98, p. 569-574. 2006.
- AYLOTT, R.I.; MACKENZIE, W.M. Analytical strategies to confirm the generic authenticity of Scotch whisky. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 116, n. 3, p. 215-229. 2010.
- BALDWIN, S.; BLACK, R.A.; ANDREASEN, A.A.; ADAMS, S.L. Aromatic congener formation in maturation of alcoholic distillates. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 15, p. 381-385. 1967.
- BARCENAS, P.; PEREZ-ELORTONDO, F. J.; ALBISU, M. Projective mapping in sensory analysis of ewes milk cheeses: A study on consumer and trained panel performance. **Food Research International**, v. 37, p. 723–729. 2004.
- BOIDRON, J.N.; CHATONNET, P.; PONS, M. Effects of wood on aroma compounds of wine. **Conn. Vigne Vin**, v. 22, p. 275-294. 1988.
- BORREGO, N. G.; BORTOLETTO, A. M.; ALCARDE, A. R. Desenvolvimento de nova metodologia para avaliação do envelhecimento da aguardente de cana: congêneres de maturação. Em: 25 **SIICUSP**. Piracicaba. Anais. São Paulo: USP, 2017.

- BORTOLETTO, A. M. **Composição química de cachaça maturada com lascas tostadas de madeira de carvalho proveniente de diferentes florestas francesas.** Dissertação (mestrado), Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba. 80 p. 2013.
- BORTOLETTO, A. M. **Influência da madeira na qualidade química e sensorial da aguardente de cana envelhecida.** Tese (doutorado), Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba. 321 p. 2016.
- 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.
- 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.
- BRASIL. Leis, decretos, etc. Instrução Normativa n. 13 de 29 de junho de 2005. Diário Oficial da União, 2005.
- BUXTON, I.; HUGHES, P.S. **The science and commerce of whisky.** Cambridge: Royal Society of Chemistry. 2014.
- CABRITA, M.J.; BARROCAS DIAS, C.; COSTA FREITAS, A.M. Phenolic acids, phenolic aldehydes and furanic derivatives in oak chips: American vs. French oaks. **South Africa Journal of Enology and Viticulture**, v. 32, p. 204-210. 2011.
- CADORET, M.; HUSSON, F. Construction and evaluation of confidence ellipses applied at sensory data. **Food Quality & Preference**, v. 28, p. 106–115. 2012.
- CALDAS, C. Manual de análises selecionadas para indústrias sucroalcooleiras. **Sociedade dos Técnicos Açucareiros e Alcooleiros do Brasil** (STAB - Regional Leste). 423 p. 1998.
- CALDERAN, A.N.; SILVELLO, G. C.; ALCARDE, A. R.; BORTOLETTO, A. M. Perfil Sensorial de cachaças envelhecidas em barris de madeiras brasileiras. In: 25 **SIICUSP**, Piracicaba. Anais. São Paulo: USP, 2017.
- CANAS, S.; CASANOVA, V.; BELCHIOR, A.P. Antioxidant activity and phenolic content of Portuguese wine age brandies. **Journal of Food Composition Analysis**, v. 21, p. 626-633. 2008.
- CANAS, S.; CALDEIRA, I.; BELCHIOR, A.P. Extraction/oxidation kinetics of low molecular weight compounds in wine brandy resulting from different ageing technologies. **Food Chemistry**, v. 138, p. 2460-2467. 2013.

- CANAS, S.; CASANOVA, V.; BELCHIOR, A.P. Antioxidant activity and phenolic content of Portuguese wine age brandies. **Journal of Food Composition Analysis**, v. 21, p. 626-633. 2008.
- CANAS, S.; QUARESMA, H.; BELCHIOR, A.P.; SPRANGER, M.I.; BRUNO-DE-SOUSA, R. Evaluation of wine brandies authenticity by the relationships between benzoic and cinnamic aldehydes and between furanic aldehydes. **Ciência e Técnica Vitivinícola**, v. 19, p. 13-27. 2004.
- CANTWELL, D.; BOUCKAERT, P. *Wood & Beer: A Brewer's Guide*. Boulder, Colorado, Estados Unidos da América: **Brewers Publications**. 228 p. 2016.
- CARTIER, R.; RYTZ, A.; LECOMTE, A.; POBLETE, F.; KRYSTLIK, J.; BELIN, E.; MARTIN, N. Sorting procedure as an alternative to quantitative descriptive analysis to obtain a product sensory map. **Food Quality and Preference**, v. 17, p. 662-571. 2006.
- CERNÎSEV, S. Analysis of lignina-derived phenolic compounds and their transformations in aged wine distillates. **Food Control**, v. 73, p. 281-290. 2016.
- CHATONNET P.; BOIDRON, J.N.; DUBOURDIEU, D. Évolution De Certains Composés Volatils Du Bois De Chêne Au Cours De Son Séchage Premiers Résultats – Premiers Résultats. **Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin**. Bourdeaux, v. 4, p. 359-380. 1994
- CHATONNET, P. Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique (1a ed.) **Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin**, v. 23, n. 2, p. 77-78. 1989.
- CHATONNET, P.; BOIDRON, J. N. Monitoring toasting intensify of barrels by chromatographic analysis of volatile compounds from toasted oak wood. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 10, p. 4310-4318. 1999.
- CHATONNET, P. Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique – 1^{ère} partie. **Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin**, v. 23, n. 2, p. 77-78, 1989.
- CHATONNET, P.; DUBOURDIEU, D. Comparative study of the characteristics of American white oak (*Quercus alba*) and European oak (*Quercus petraea* and *Quercus robur*) for production of barrels used in barrel ageing wines. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 49, p. 79-85. 1998.
- CONNER, J.; REID, K.; JACK, F. Maturation and blending. Em: RUSSELL, I.; STEWART, G.; BAMFORTH, C. **Whisky. Technology, Production and Marketing**. London, U. K: Elsevier. cap.7, p. 209-240. 2003.

- COOK, R.; McCAIG, N.; MCMILLAN, J.M.B., LUMSDEN, W.B. Ethyl carbamate formation in grain-based spirits (Part III). The primary source. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 96, p. 233–244, 1990.
- CORNIANI, L. S. **Qualidade química e sensorial de cachaça envelhecida em barris de carvalho de diferentes espécies e quantidades de uso**. Dissertação (mestrado), Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba. 92 p. 2017.
- CORRÊA, A. C.; BORTOLETTO, A. M.; CORNIANI, L. S.; ALCARDE, A. R. Perfil sensorial de bebida destilada produzida a partir de mosto de malte de cevada e caldo de cana envelhecida em barris de carvalho. Em: XIX Encontro Nacional e V Congresso Latino Americano de Analistas de Alimentos - Desafios Analíticos e Segurança Alimentar. 2015.
- CUNHA, A. S. **Análise do mercado de cachaça artesanal no Rio Grande do Sul**. Dissertação (mestrado), Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 64 p. 2018.
- DAIROU, V; SIEFFERMANN, J.M. A comparison of 14 jams characterized by conventional profile and a quick original method: the Flash Profile. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 2, p. 826–834. 2002.
- DEHLHOLM, C. Projective Mapping and Napping. In: Varela, P. e Ares, G. **Novel Techniques in Sensory Characterization and Consumer Profiling**. New York, p. 229-251. 2014.
- DEHLHOLM, C.; BROCKHOFF, P. B.; BREDIE, W. L. P. Confidence ellipses: A variation based on parametric bootstrapping applicable on Multiple Factor Analysis results for rapid graphical evaluation. **Food Quality and Preference**, v. 26, n. 2, p. 278–280. 2012
- DEHLHOLM, C.; BROCKHOFF, P. B.; MEINERT, L.; AASLYNG, M. D.; & BREDIE, W. L. P. Rapid descriptive sensory methods - Comparison of Free Multiple Sorting, Partial Napping, Napping, Flash Profiling and conventional profiling. **Food Quality and Preference**, v. 26, n. 2, p. 267–277. 2012.
- DEL ALAMO SANZA, M.; FERNÁNDEZ ESCUDERO, J.A.; DE CASTRO TORÍO, R. Changes in phenolic compounds and colour parameters of red wine aged with oak chips and in oak barrels. **Food Science and Technology International**, v.10, p.233-241. 2004.
- DELARUE, J. Flash Profile. Em: Varela, P. e Ares, G. **Novel Techniques in Sensory Characterization and Consumer Profiling**. New York, p. 176-202. 2014.
- FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA. Segundo a Directiva 2001/58/CE da Comissão das Comunidades Europeias. Disponível em: <http://www.furan.com/_resources/downloads/10195pt_rev6.pdf>. Acesso em: 13/11/2019.

- GARDE-CERDÁN, T.; LORENZO, C.; CAROT, J.M.; ESTEVE, M.D.; CLIMENT, M.D.; SALINAS, M.R. Effect of composition, storage time, geographic origin and oak type on the accumulation of some volatile oak compounds and ethylphenols in wines. **Food Chemistry**, v. 122, p. 1076-1082. 2010.
- GIMENEZ-MARTÍNEZ, R.; LÓPEZ-GARCÍA DE LA SERRANA, H.; VILLALÓN-MIR, M.; NAVARO-ALARCÓN, M.; OLALLA-HERRERA, M.; CABRERA-VIQUE, C.; LÓPEZ-MARTÍNEZ, M.C. Study of vanillin, syringaldehyde and gallic acid content in oak wood and wine spirits mixtures: Influence of heat treatment and chip size. **Journal of Wine Research**, v.12, p.175-182, 2001.
- GOLDBERG, D.M.; HOFFMAN, B.; YANG, J.; SOLEAS, G.J. Phenolic constituents, furans, and total antioxidant status of distilled spirits, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, p. 3978-3985, 1999.
- GÓMEZ-CORDOVÉS, C.; BARTOLOMÉ, B.; JIMENO, M.L. Identification of 2,3-dihydroxy-1-guaiacylpropan-1-one in brandies. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 873-876. 1997.
- HOFFMANN, P.; JONES, M. A.; ROWELL, R. M.; BARBOUR, R. J. Structure and degradation process for waterlogged archaeological wood. **Archaeological Wood: Properties, Chemistry, and Preservation** v. 1, p.35-65. 1990.
- HOPFER, H.; HEYMANN, H. A summary of projective mapping observations – The effect of replicates and shape, and individual performance measurements. **Food Quality and Preference**, v. 28, p. 164-181. 2013.
- IPEA – INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA; IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Relatório econômico. Brasília: Ipea; IBGE, 2019.
- JOSSE, J.; PAGÉS, F.; HUSSON. Testing the significance of the RV coeficiente. **Computational Statistics & Data Analysis**, v. 53, p. 82-91. 2008.
- JACKSON, R.S. **Wine science: Principles and applications** (3rd ed.). Elsevier: Academic Press, 2008.
- KENDALL, M.: Part I: Factor Analysis as a Statistical Technique. **Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)**, v. 12, n. 1, p. 60–73. 1950.
- KLOCK, U.; MUÑIZ, G. ; HERNANDEZ, J.; ANDRADE, A. Química da madeira. Curitiba : UFPR. 86p. Apostila. 2005.
- LACROIX, J. P. Le bois de Tonnellerie. **De la forêt à la Vigne et au Vin**. Ed. Gerfaut. 2006.

- LAWLESS, H.T.; HEYMANN, H. Sensory Evaluation of Food: Principles and Practices. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
- LE DIEN, S.; PAGÈS, J. Hierarchical multiple factor analysis: Application to the comparison of sensory profiles. **Food Quality and Preference**. v.14, p.397–403. 2003.
- LEWKOWSKI, J. Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives. *Arkivoc*, v.1, p. 17-54. 2001.
- LEÃO, M.M. **Influência do termotratoamento na composição química da madeira de amburana (*Amburana cearensis*), bálsamo (*Myroxylon balsamum*) e carvalho (*Quercus sp.*) e o impacto no aroma de uma solução modelo de cachaça**. Dissertação (mestrado), Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba. 2006.
- LEE, K.Y.M.; PATERSON, A.; PIGGOTT, J.R.; RICHARDSON, G.R. Origins of flavor in whiskies and a revised flavour wheel: A review. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 107, p. 287-313. 2001.
- LEE, M.; PATERSON, A.; PIGGOTT, J. R.; J. Inst. Brew, 107, 5. RV coefficient Applied Statistics, v. 25, p. 257-265. 2001.
- ROBERT P., ESCOUFIER Y. A unifying tool for linear multivariate statistical methods: The RV coefficient Applied Statistics, v. 25, p. 257-265. 1976.
- LESSCHAEVE, I. Sensory evaluation of wine and commercial realities: Review of current practices and perspectives. **American Journal of Enology and Viticulture**. v. 58, p. 252-258. 2007.
- LÊ, S.; JOSSE, J.; HUSSON, F. FactoMineR: An R Package for Multivariate Analysis. **Journal of Statistical Software**. v. 25. 2008.
- LITCHEV, V. Influence of oxidation processes on the development of the taste and flavour of wine distillates, **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 40, p. 31-35. 1989.
- LOUW, L. Sensory Analysis of brandy: The application of rapid profiling methodologies. Dissertation. Agricultural Sciences. Stellenbosch University. 131 p. 2014.
- LOUW, L.; OELOFSE, S.; NAES, T.; LAMBRECHTS, M.; VAN RENSBURG, P.; NIEUWOUDT, H. Optimisation of the partial napping approach for the successful capturing of mouthfeel differentiation between brandy products. **Food Quality and Preference**, v. 41, p. 245-253. 2015.
- LURTON, J. L.; FERRARI, G.; SNAKKERS. Cognac: production and aromatic characteristics. In: PIGGOTT, J.R. **Alcoholic beverages**. Woodhead Publishing. cap. 11, p. 242-264. 2012.

- MACHADO, B.; HEYMANN, H.; ROBINSON, A.L.; TORRI, L. How many judges are required for sensory descriptive analysis. **Fourth European Conference on Sensory and Consumer Research: a Sense of Quality**, Spain. 2010.
- MacNAMARA, K.; WYK, C.J. van; BRUNERIE, P.; AUGUSTYN, O.P.H.; RAPP, A. Flavour components of whiskey. III. Ageing changes in the low-volatility fraction. **South Africa Journal of Enology and Viticulture**, v. 22, n. 2, p. 82-92. 2001.
- MADRERA, R. R.; GOMIS, D. B.; ALONSO, J. J. M. Characterization of cider brandy on the basis of aging time. **Journal of Food Science**, v. 68, p. 1958-1961. 2003.
- MARCHE, A.; JOSEPH, E. Étude théorique sur le cognac, sa composition et son vieillissement naturel en fûts de chêne. **Revue Française d'OEnologie**, v. 57, p. 1-106. 1975.
- MARDIA, K.V.; KEMT, J. T. e BIBBY, J. M.: Multivariate analysis. London: **Academic press**, 1989.
- MASSON, G.; PUECH, J.L.; MOUTOUNET, M. Composition chimique du bois de tonnellerie. **Bulletin de l'O.I.V.**, v.785-786, p.634-657. 1996.
- MASSON, J.; CARDOSO, M.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. 2007.
- MATRICARDI, L.; WATERHOUSE, A.L. Influence of toasting technique on color and ellagitannins of oak wood in barrel making. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.50, p.519-526. 1999.
- MILLER, D.P.; HOWELL, G.S.; MICHAELIS, C.S.; DICKMANN, D.I. The content of phenolic acid and aldehyde flavor components of white oak as affected by site and species. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.43, p.333-338. 1992.
- MONTELEONE. Sensory methods for product development and their application in the alcoholic beverage industry. In: PIGGOT, J. **Alcoholic beverages: Sensory evaluation and consumer research**. Woodhead Publishing, Oxforde:UK, Cambridge:UK, Philadelphia:USA, New Dehli:India. cap. 4, p. 66-100. 2012.
- MOSEDALE, J. R. Effects of oak wood on the maturation of alcoholic beverages with particular reference to whisky. **Forestry An International Journal of Forest Research**, v. 68, p.203. 1995.
- MOSEDALE, J. R.; PUECH, J. L. Wood maturation of distilled beverages. **Trends in Food Science & Technology**, Colney, v. 9, n. 3, p. 95-101. 1998.
- MOSEDALE, R. J.; FORD, A. Variation of the flavour and extractives of european oak wood from two French forests. **Journal of Science Food Agriculture**, v.70, p. 213-281. 1996.

- MOUTINHO, V. H. P. **Caracterização das madeiras conhecidas na amazônia brasileira como matá-matá (*Lecythidaceae* fam. A. Rich.)**. Dissertação (mestrado). UFLA. 78 p. 2008.
- NESTRUD, M.A.; LAWLESS, H.T. Perceptual mapping of citrus juices using projective mapping and profiling data from culinary professionals and consumers. **Food Quality and Preference**, 19, 431-438. 2008.
- OLIVER, P.; CICERALE, S.; PANG, E.; KEAST, R. Comparison of Quantitative Descriptive Analysis to the Napping methodology with and without product training. **Journal of Sensory Studies**. p. 1-11. 2018.
- ONISHI, M.J.; GUYMON, J.F.; CROWLELL, E.A. Changes in some volatile constituents of brandy during aging. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 28, p. 152-158. 1977.
- O'SULLIVAN M. G. **A Handbook for Sensory and Consumer-Driven New Product Development**. Innovative Technologies for the Food and Beverage Industry. Elsevier: woodhead publishing. 348 p. 2017.
- PAGÈS, J. Collection and analysis of perceived product inter-distances using multiple factor analysis: Application to the study of 10 white wines from the Loire Valley. **Food Quality and Preference**, v.16, n. 7. 2005.
- 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 toneis de carvalho (*Quercus* sp.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, p. 193-199. 2008.
- PÉREZ-COELLO, M. S.; SANZ, J.; CABEZUDO M.D. Determination of volatile compounds in hydroalcoholic extracts of French and American oak wood. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.50, n.2. 1999.
- PÉREZ-MAGARIDO, S.; GONZÁLEZ-SAN JOSÉ, M.L. Evolution of flavanols, anthocyanins, and their derivatives during the aging of red wines elaborated from grapes harvested at different stages of ripening. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, p.1181-1189. 2004.
- PERRIN, L.; PAGÈS, J. Construction of a product space from the ultra-flash profiling method: application to 10 red wines from the Loire Valley. **Journal of sensory Studies**, v. 24, p. 372-395. 2009.
- PERRIN, L.; SYMONEAUX, P.; MAITRE, I., ASSELIN, C.; JOURJON, F.; & PAGÈS, J. Comparison of three sensory methods for use with the Napping® procedure: Case of ten wines from Loire valley. **Food Quality and Preference**, v. 19, p. 1-11. 2008.

- PIGGOT, J. R. S. R.; DUNCAN, R. E. B. The science and technology of whiskies. New York: **Longman Scientific & Technical**, p. 235-264. 1989.
- PIMENTEL-GOMES, F.; GARCIA, C. H. **Estatística aplicada a experimentos agrônômicos e florestais**: exposição com exemplos e orientações para uso de aplicativos. Piracicaba: FEALQ, 309 p. 2002.
- PRIDA, A.; PUECH, J.L. Influence of geographical origin and botanical species on the content of extractives in American, French, and East European oak woods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 8115-8126. 2006.
- PUECH, J.L. Extraction and evolution of lignin products in Armagnac matured in oak. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.32, p.11-114. 1981.
- PUECH, J.L. Phenolic compounds in oak wood extracts used in the ageing of brandies. **Journal of Science Food Agriculture**, v.42, p.165-172. 1988.
- PUECH, J.L.; LÉAUTÉ, R.; CLOT, G.; NOMDEDEU, L.; MONDIÉS, H.; CASTAGNET, P. Evolution of volatile and phenolic constituents of cognac during aging. **Sciences des Aliments**, v.4, p.65-80. 1984.
- PUECH, J.L.; MOUTOUNET, M. Phenolic compounds in an ethanol-water extract of oak wood and in a brandy. **Lebensm. Wiss. Technology**, v.25, p.350-352. 1992.
- PUECH, J.L.; ROBERT, A.; MOUTTET, B. Evolution of oak wood lignin subjected to flash hydrolysis. *Holzforschung*, v.43, p.235-238. 1989.
- RAMIREZ RAMIREZ, G. **Étude de la sorption des composés d'arôme du vin par le bois de chêne en système modèle d'élevage en fûts**. *Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne*, 2002.
- REINBACH, H.C.; GIACALONE, D.; MACHADO RIBEIRO, L.; BREDIE, W.L.P.; FROST, M.B. Comparison of three sensory profiling methods based on consumer perception: CATA, CATA with intensity and Napping. **Food Quality and Preference** v. 32, p.160-166. 2014.
- RISVIK, E.; MCEWAN, J.A.; COLWILL, J.S.; ROGERS, R.; LYON, D.H. Projective mapping: a tool for sensory analysis and consumer research. **Food Quality and Preference**, v. 5, p. 263-269. 1994.
- ROBERT P.; ESCOUFIER Y. A unifying tool for linear multivariate statistical methods: The RV coefficient. **Applied Statistics**, v.25, p.257-265, 1976.
- RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, P.; GÓMEZ-PLAZA, E. Dependence of oak-related volatile compounds on the physicochemical characteristics of barrel-aged wines. **Food Technology and Biotechnology**, v.50, p.59-65. 2012.

- RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, P.; GÓMEZ-PLAZA, E. Differences in the extraction of volatile compounds from oak chips in wine and model solutions. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.62, p.127-132. 2011.
- RODRÍGUEZ-SOLANA, R.; SALGADO, J.M.; DOMÍNGUEZ, J.M.; CORTÉS-DIÉGUEZ, S. First approach to the analytical characterization of barrel-aged grape marc distillates using phenolic compounds and color parameters. **Food Technology and Biotechnology**, v.52, n.4, p.391-402. 2014.
- ROSE, A. H. Alcoholic Beverages. London: **Academic**, 1977.
- SAKA, S. Chemical composition and distribution. In: **Wood and cellulosic chemistry**. HON, D. N.S.; SHIRAISHI, N., Eds., 2nd ed., pp. 51–81, Marcel Dekker, New York. 2000.
- SCHWARZ, M.; RODRÍGUEZ, M.C.; GUILLÉN, D.A.; BARROSO, C.G. Analytical characterization of a Brandy de Jerez during its ageing. **European Food Research and Technology**, v. 232, p. 813–819. 2011.
- SENSORY ANALYSIS: **General guidance for the design of test rooms**, ISO 8589:2007, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, Switzerland, 2007.
- SENSORY ANALYSIS: **Identification and selection of descriptors for establishing a sensory profile by a multidimensional approach**, ISO 11035:1994, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, Switzerland, 1994.
- SHENG, Z.L.; WAN, P.F.; DONG, C.L.; LI, Y.H. Optimization of total flavonoids content extracted from *Flos populi* using response surface methodology. **Industrial Crops and Products**, v.43, p.778-786. 2013.
- SINGLETON, V. L. Maturation of wines and spirits: comparisons, facts and hypotheses. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.46, n.1, 1995.
- SILVA, A. A. Compostos fenólicos em madeiras brasileiras. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- SNACKERS, G.; ESTRÉGUIL, S.; GASCHET, O.; LABLANQUIE, G.; LURTON, L. Carbonil compounds in Cognac spirits. In: GOODALL, R.; FOTHERINGHAM, R.; MURRAY; SPEERS, G. M.; WALKER, G. M. Proceedings of the Worldwide Distilled Spirits Conference, p. 217-220. 2014.
- SMITH, F. DBS helps wineries roll out “almost new” barrels. Australian & New Zealand Grapegrower & Winemaker n. 552, p. 50–51. 2010.
- SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. Revista Nutrição, Campinas, v.15, n.1, p.71-81, 2002.

- SOUZA, L. M.; ALCARDE, A. R.; LIMA, F. V.; BORTOLETTO, A. M. Produção de cachaça de qualidade. Piracicaba: ESALQ. 72 p. 2013.
- SPALT H.A. Chemical changes in wood associated with wood fiberboard manufacture, **Wood technology: chemical aspects**, 193-219. 1977.
- SPILLMAN, P.J.; SEFTON, M.A.; GAWEL, R. The effect of oak wood source, location of seasoning and coopering on the composition of volatile compounds in oak-matured wines. **Australian Journal of Grape and Wine Research**, v.10, p.216-226. 2004.
- STONE, H.; SIDEL, J. Sensory Evaluation Practices. Academic Press, California. 1993.
- SYMONEAUX, R., GALMARINI, M.V., & MEHINAGIC, E. Comment analysis of consumer's likes and dislikes as an alternative tool to preference mapping. A case study on apples. **Food Quality and Preference**, v. 24, p.59–66. 2012.
- van JAARSVELD, F.P.; HATTINGH, S. Rapid induction of ageing character in brandy products. Ageing and general overview. **South African Journal of Enology and Viticulture**, v.33, p.225-252. 2012.
- van JAARSVELD, F.P.; HATTINGH, S.; MINNAAR, P. Rapid induction of aging character in brandy products – Part II. Influence of type of oak. **South African Journal of Enology and Viticulture**, v.30, n.1, p.16-23. 2009.
- VARELA, P.; ARES, G. Sensory profiling, the blurred line between sensory and consumer science. A review of novel methods for product characterization. **Food Research International** v. 48, p. 893-908. 2012.
- VIRIOT, C.; SCALBERT, A.; LAPIERRE, C.; MOUTOUNET, M. Ellagitannins and lignins in aging of spirits in oak barrels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 41, p. 1872-1879. 1993.
- VLASSOV, V.N.; MARUZHENKOV, D.S. Application of GC/MS method for the identification of brandies and cognacs. **Analysis**, v. 27, p. 663-667. 1999.
- WANG, X.; WU, Y.; CHEN, G.; YUE, W.; LIANG, Q.; WU, Q. Optimization of ultra-sound assisted extraction of phenolic compounds from *Sparganii rhizoma* with response surface methodology. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, p. 846-854. 2013.
- WATTS, V.; BUTZKE, C. Analysis of microvolatiles in brandy: Relationship between methylketone concentration and cognac age. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.83, p.1143-1149. 2003.
- WILLIAMS, E.J. Experimental designs for the estimation of residual effects of treatments. **Australian Journal Scientific Research**. Ser. A. v.2, p.149-168. 1949.

WORCH, T.; CRINE, A.; GRUEL, A.; LÊ, S. Analysis and validation of the ideal profile method: application to a skin cream study. **Food Quality and Preference** v.32, p.132-144. 2014.

APÊNDICES

APÊNDICE A. Termo de Consentimento Livre e Esclarecido apresentado aos provadores anteriormente à aplicação das análises sensoriais.

Termo de Consentimento Livre e Esclarecido

O TCLE é o documento básico e fundamental do protocolo e da pesquisa com ética. É a fonte de esclarecimento que permite ao sujeito da pesquisa tomar sua decisão, de participar do projeto como voluntário, de forma justa e sem constrangimentos. É a proteção legal e moral do pesquisador, posto que é a manifestação clara de concordância com a participação na pesquisa. Uma via do TCLE assinado pelo participante deverá ser arquivada pelo pesquisador e uma via do TCLE assinado pelo pesquisador será entregue ao participante.

Título da pesquisa: Caracterização do grau de maturação de cachaça envelhecida: avaliação dos compostos fenólicos marcadores de envelhecimento.

Objetivo da pesquisa: Caracterizar sensorialmente o perfil de cachaças envelhecidas por até 5 anos, sob diferentes espécies de madeira (carvalhos e tropicais), número de usos do barril (novo, segundo e extenso uso) e condições de tosta interna (fraca, média e forte).

Procedimentos que serão utilizados: Uma cachaça monodestilada foi envelhecida em barris de diferentes madeiras: Carvalho francês, carvalho americano, amburana e cabreúva. Após o envelhecimento, as amostras passaram por análises químicas. Nesta etapa da pesquisa, será realizada a análise Napping na qual serão oferecidas 06 amostras contendo 05 mililitros de cada cachaça (uma de cada tratamento), a 40% v/v de teor alcoólico. O painel deverá posicionar as amostras de acordo com suas similaridades e diferenças, em uma folha de papel tamanho A3. Em seguida deverão anotar na mesma folha termos que descrevam as amostras provadas. Serão realizadas 04 sessões, sendo que em cada sessão o painel provará uma madeira diferente.

1. Riscos possíveis e benefícios esperados: nesta pesquisa, os riscos relacionados ao consumo de bebidas alcoólicas existem e serão minimizados, pois os participantes serão aconselhados a não consumir, ou seja, não deglutir o produto durante a sessão de análise sensorial, visto que nenhuma quantidade de etanol no sangue é permitida pela legislação nacional para a condução de veículos. O benefício da pesquisa será a obtenção de resultados práticos e realistas que contribuam para o desenvolvimento de cachaças monodestiladas que apresentem qualidade sensorial superior. A pesquisa será acompanhada integralmente pelo seu responsável, o qual garante total assistência ao sujeito durante a realização da pesquisa.

- Fica garantido o direito de esclarecimento de qualquer dúvida ou curiosidade do voluntário, quer seja antes, durante ou após a realização da pesquisa.
- Fica garantido aos sujeitos da pesquisa o direito de recusar a participar em qualquer momento, sem que isto acarrete qualquer penalidade.
- Fica garantido o sigilo de dados confidenciais ou que, de algum modo, possam provocar constrangimentos ou prejuízos ao voluntário. Os dados serão publicados e apresentados em reuniões científicas sem identificação dos voluntários.
- Conforme já citado há riscos, porém se não houver a deglutição do produto, esses serão minimizados.
- Uma via do TCLE será entregue ao voluntário.
- Ciente do compromisso assumido, subscrevo-me a seguir:
- Nome (completo) _____
- Assinatura _____

Piracicaba, ____ de _____ de 201__ .

Mariana Costa de Castro - Pesquisadora responsável

Mestranda na Universidade de São Paulo - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" - Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição - Setor de Açúcar e Alcool

Av. Pádua Dias, 11 – CP 9 – 13418-900 – Piracicaba-SP Fone: (19) 3429-4198

E-mail: mariana.costa.castro@gmail.com

Comitê de Ética em Pesquisa com Seres Humanos na USALQ/USP (CEP)

Universidade de São Paulo - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"

Av. Pádua Dias, 11 – CP 9 – 13418-900 – Piracicaba-SP Fone: (19) 3429-4400 – Fax: (19) 3429-4225

E-mail: cep.esalq@usp.br

APÊNDICE B. Formulário online respondido para avaliação descritiva das amostras.

Seção 1 de 22

Flash Profile

Olá!

Na sua frente, você tem 7 amostras de cachaça envelhecida.
Prove as amostras na ordem de apresentação e classifique-as de acordo com a intensidade dos descritores abaixo.

Fique à vontade para, a qualquer momento, fazer uma pausa ou enxaguar a boca com água.

Nome *

Texto de resposta curta

Primeira amostra

Descrição (opcional)

SABOR Amadeirado *

Pouco

1 2 3 4 5 6 7 8 9

Muito

AROMA Amadeirado *

Pouco

1 2 3 4 5 6 7 8 9

Muito

APÊNDICE C. Ficha de avaliação sensorial 01.

FICHA 1

Olá,

Você irá receber 6 amostras de cachaça. Elas devem ser avaliadas quanto às semelhanças e diferenças, de acordo com o seu próprio critério, já que não existem respostas certas ou erradas. Então, posicione os copos na folha à sua frente, onde as amostras que estiverem perto devem ser muito parecidas e as amostras distantes devem ser bem diferentes. Sinta-se à vontade para usar todo o espaço da folha, da maneira que preferir.

Certifique-se de enxaguar a boca antes de iniciar o teste e de realizar as primeiras provas da esquerda para a direita.

Quando este passo estiver completo, por favor chame o avaliador para as próximas instruções. Prove novamente as amostras, se for necessário, na ordem que quiser. *Nos questione sobre qualquer dúvida.*

APÊNDICE D. Ficha de avaliação sensorial 02.**FICHA 2**

Agora, por favor anote o código de cada produto na folha onde o mesmo estiver localizado.

Em seguida escreva perto de cada código, alguns termos que descrevam as características do exemplar que provou.

Você pode provar as amostras novamente, na ordem que preferir.

Qualquer dúvida pode nos perguntar.

Muito obrigada pela sua participação!

APÊNDICE E. Ficha de dados pessoais.**INFORMAÇÕES PESSOAIS**

Nome: _____

Data de nascimento (xx/xx/xxxx) : _____

Gênero: () Feminino () Masculino

Grau de escolaridade: _____

Caso possua graduação e/ou trabalho, por gentileza especificar a sua área de atuação/especialidade:

Com que frequência você consome cachaça?

- () Todos os dias
- () Uma vez por semana
- () Eventualmente
- () Em testes e/ou análises sensoriais
- () Outros:

ANEXOS

ANEXO A. Parecer consubstanciado do Comitê de Ética em Pesquisa com seres humanos de aprovação das análises sensoriais realizadas neste projeto. **PARECER CONSUBSTANCIADO DO CEP****DADOS DO PROJETO DE PESQUISA**

Título da Pesquisa: CARACTERIZAÇÃO DO GRAU DE MATURAÇÃO DE CACHAÇA ENVELHECIDA: AVALIAÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS MARCADORES DE

Pesquisador: MARIANA COSTA DE CASTRO

Área Temática:

Versão: 2

CAAE: 89501118.4.0000.5395

Instituição Proponente: "Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" - ESALQ da Universidade

Patrocinador Principal: Financiamento Próprio

DADOS DO PARECER

Número do Parecer: 2.752.457

Apresentação do Projeto:

Para agregar qualidade à cachaça é fundamental o envelhecimento da bebida em barris de madeira a fim de ampliar o perfil químico e sensorial da mesma. O grau de maturação do destilado é influenciado por diversos fatores, nos quais se destacam em importância: a espécie de madeira usada na fabricação do barril, a aplicação ou o grau de queima interna da madeira, o número de usos do barril e o tempo de envelhecimento. O grau de maturação do destilado pode ser determinado usando a concentração e as relações entre os compostos fenólicos marcadores de envelhecimento extraídos da madeira do barril. Assim, este trabalho visa estudar a degradação da lignina durante a maturação da cachaça em tonéis de madeiras, visando estabelecer a relação entre a idade do destilado e os compostos fenólicos extraídos da madeira. Para isso serão estudadas as variáveis: tipo de madeira, intensidade de tosta, número de usos do barril e diferentes tempos de envelhecimento. Uma equipe de provadores apreciadora de destilados será selecionada para realizar os testes. As amostras de cachaças envelhecidas em diferentes madeiras estarão padronizadas a 40% (v/v) de etanol, com água destilada. Cada provador provará 6 amostras durante a sessão, com 5 mililitros de cachaça cada. A metodologia sensorial será realizada pelo método Napping, onde os provadores devem posicionar em uma folha retangular A3 as amostras de acordo com suas similaridades e diferenças, seguindo a impressão global dos atributos. Após o posicionamento das amostras no papel, os provadores serão orientados a escrever descritores

Continuação do Parecer: 2.752.457

Folha de Rosto	folha_de_rostoassinada.pdf	11/05/2018 10:53:37	MARIANA COSTA DE CASTRO	Acelto
----------------	----------------------------	------------------------	----------------------------	--------

Situação do Parecer:

Aprovado

Necessita Apreciação da CONEP:

Não

PIRACICABA, 03 de Julho de 2018

Assinado por:
Sandra Helena da Cruz
(Coordenador)