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

**Potencialidade de eucaliptos para o armazenamento ou
envelhecimento de cachaça**

Ellen Karine Diniz Viégas

Tese apresentada para obtenção do título de
Doutora em Ciências. Área de concentração:
Ciência e Tecnologia de Alimentos

**Piracicaba
2015**

Ellen Karine Diniz Viégas
Engenheira Agrônoma

**Potencialidade de eucaliptos para o armazenamento ou envelhecimento de
cachaça**

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientadora:
Profa. Dra. **SANDRA HELENA DA CRUZ**

Tese apresentada para obtenção do título de
Doutora em Ciências. Área de concentração:
Ciência e Tecnologia de Alimentos

**Piracicaba
2015**

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

Viégas, Ellen Karine Diniz
Potencialidade de eucaliptos para o armazenamento ou envelhecimento de cachaça /
Ellen Karine Diniz Viégas. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de
2011. - - Piracicaba, 2015.
121 p. : il.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Eucaliptos 2. Armazenamento 3. Composição química 4. Tanoaria I. Título

CDD 634.9734
V656p

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

DEDICATÓRIA

À Deus, por jamais deixar esmorecer e sempre iluminar os caminhos mais tortuosos.

Às minhas mães, Selma Diniz e Celsa Diniz, pela doçura e dedicação.

À minha avó Raimunda Diniz (*In memoriam*), por ser o anjo eterno que habita meu caminho.

Devo tudo que tenho e sou; muito obrigada!

Ao Marcos Costa, pelo companheirismo, paciência e amor.

À minha tia Marinilde Diniz pelo carinho eterno.

OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

À Universidade de São Paulo (USP) e a Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ), em especial ao Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição (LAN) pela oportunidade de realização do curso de Doutorado.

A minha orientadora, Prof.^a Dr^a Sandra Helena da Cruz, por sua amizade e confiança que possibilitaram a oportunidade de iniciar este trabalho; pela compreensão durante todos os momentos, pelo incentivo e apoio nas dificuldades.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão do auxílio pesquisa.

Ao Prof. Dr. Urgel Lima pelos valiosos conselhos, ajuda incondicional e incentivo.

Ao Prof. Dr. Mario Tomazello pelo auxílio e valiosas sugestões.

Aos professores André Alcarde, Nivaldo Garcia, Francides Gomes pelo apoio às pesquisas realizadas.

Aos caríssimos técnicos do Setor de Açúcar e Alcool (LAN II) Rosemary, Sylvino e Pedro pela amizade e auxílio durante o desenvolvimento do projeto. Obrigada pela convivência maravilhosa de anos e pela pronta dedicação a todo o momento!

À Maria Bermudez, Camila Sarto e Aparecido Siqueira pela imensurável ajuda nas análises da madeira.

A amiga de vida Joana Ramirez por dividir não só uma casa, mas por ter ajudado a formar um lar.

Aos amigos, Letícia Abreu, Bruno Monteiro, Laise Wald, Michelle Maia, por terem tornado minha estadia muito mais agradável.

Aos companheiros de trabalho Anna Paula, Anna Flávia, Tânia, Diogo e Luis.

À todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

EPÍGRAFE

“Como navios num oceano em tempestade
Probabilidade de naufrágio será recorrente
Surgirão marcas resistentes ao tempo
Como testemunhas da luta pela sobrevivência
Ao ancorar no cais do sentimento construído.”

Richard Giardino

“Tenho duas armas para lutar
contra o desespero, a tristeza e
até a morte: o riso a cavalo e o
galope do sonho. É com isso que
enfrento essa dura e fascinante
tarefa de viver.”

Ariano Suassuna

SUMÁRIO

RESUMO.....	13
ABSTRACT	15
1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Caracterização do material em estudo	19
1.1.1 Cachaça	19
1.2 Armazenamento de bebidas alcoólicas	24
1.3 Madeiras usadas na tanoaria	27
1.3.1 Tipos de madeiras	29
1.3.2 Eucalyptus.....	31
Referências	32
2 UTILIZAÇÃO DE MADEIRAS DE EUCALIPTO PARA CONFECÇÃO DE BARRIS VISANDO ARMAZENAMENTO DE CACHAÇA	38
Resumo	38
Abstract	38
2.1 Introdução	39
2.2 Material e métodos.....	40
2.2.1 Madeiras de eucalipto	40
2.2.2 Cachaça	41
2.2.3 Confecção dos barris de madeira.....	41
2.2.4 Armazenamento da bebida	43
2.3 Resultados e discussão.....	43
2.4 Conclusão	45
Referências	46
3 ARMAZENAMENTO DE CACHAÇA EM BARRIS DE <i>EUCALYPTUS SP</i>	48
Resumo	48
Abstract	48
3.1 Introdução	49
3.2. Material e métodos.....	50
3.2.1 Caracterização das madeiras e confecção dos barris.....	51
3.2.2 Cachaça utilizada nos estudos.....	51
3.2.3 Armazenamento da cachaça nos barris	51

3.2.4 Métodos analíticos	51
3.2.5 Análise estatística	54
3.3 Resultados e Discussão	54
3.3.1 Graduação alcoólica	54
3.3.2 Cor da cachaça	56
3.3.3 Teor de cobre na cachaça	58
3.3.4 Acidez volátil	60
3.3.5 Extrato seco	61
3.3.6 Álcool superior total (AST)	62
3.3.7 Compostos fenólicos totais (CFT)	64
3.3.8 Análise multivariada	66
3.4 Conclusão	72
Referências	72
4 CORRELAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES QUÍMICA, FÍSICA E ANATÔMICA DE MADEIRAS DE EUCALIPTO VISANDO O ARMAZENAMENTO DE CACHAÇA	77
Resumo	77
Abstract	77
4.1 Introdução	78
4.2. Material e métodos	80
4.2.1 Densidade básica	81
4.2.2 Determinação das características anatômicas das madeiras de eucalipto	81
4.2.2.1 Preparo das amostras para anatomia	82
4.2.2.2 Confeção das lâminas histológicas e frequência dos vasos	82
4.2.3 Composição química das madeiras	82
4.2.3.1 Extrativos totais	83
4.2.3.2 Lignina solúvel e insolúvel	83
4.2.4 Análise estatística	83
4.3 Resultados e discussão	83
4.3.1 Densidade básica	84
4.3.2 Características anatômicas	85
4.3.3 Composição química	92
4.3.3.1 Extrativos totais	92
4.3.3.2 Lignina	93
4.3.4 Correlação entre as características anatômica, física e química da madeira ..	96

4.4 Conclusão	100
Referências	100
5 CORRELAÇÃO ENTRE A ACEITAÇÃO SENSORIAL E A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CACHAÇA ENVELHECIDA EM BARRIS DE <i>EUCALYPTUS</i>	103
Resumo	103
Abstract	103
5.1 Introdução	103
5.2 Material e métodos.....	104
5.2.1 Congêneres voláteis por Cromatografia gasosa (GC-FID).....	104
5.2.2 Congêneres de maturação por Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)	105
5.2.3 Análise sensorial	106
5.2.4 Análise multivariada	107
5.3 Resultados e discussão.....	107
5.4 Conclusão	112
Referências	112
6 CONCLUSÕES	115

RESUMO

Potencialidade de eucaliptos para o armazenamento ou envelhecimento de cachaça

A madeira desempenha um papel importante na qualidade da cachaça. O armazenamento da cachaça em barris de madeira causa estabilização química e confere características de envelhecimento, provocando alterações nas propriedades sensoriais. O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso de quatorze espécies de eucalipto para a confecção de barris destinados ao armazenamento/envelhecimento de cachaça. As espécies utilizadas foram *E. citriodora*, *E. cloeziana*, *E. maculata*, *E. microcorys*, *E. paniculata*, *E. pellita*, *E. phaeotricha*, *E. urophylla*, *E. pilularis*, *E. pyrocarpa*, *E. resinífera*, *E. saligna*, *E. tereticornis*, *E. torelliana*. Após a confecção, os barris de 20L foram saturados com água e mantidos a 26°C com pouca luminosidade. A seguir, cada barril foi envasado com a aguardente (46,3°GL) e monitorado mensalmente quanto ao peso. A bebida armazenada por 12 meses foi avaliada mensalmente, por meio de análises físico-químicas e sensoriais com teste de aceitação. Uma amostra da cachaça foi armazenada em recipiente de vidro pelo mesmo período e nas mesmas condições de temperatura. Após doze meses de armazenamento os barris foram desmontados e as madeiras submetidas a análises química e anatômica. A maioria das espécies não apresentou falhas como vazamento ou rachaduras. Características, como pouca permeabilidade a líquidos, puderam ser comprovadas, confirmando as boas condições para se trabalhar com esta madeira na fabricação dos barris. Houve índice baixo de descarte das madeiras em relação à perda de teor alcoólico, com destaque para *E. citriodora* que apresentou a menor perda, com redução de 2,2%. A espécie *E. resinífera* foi responsável pela redução de 66% do teor de cobre da bebida. Dentre as amostras analisadas, a cachaça armazenada em barris de *E. microcorys* apresentou menor taxa de acidez volátil, com 10,12 mg de ácido acético.100mL⁻¹. A amostra armazenada em *E. phaeotricha* apresentou maior teor de compostos fenólicos totais (CFT), com 88,32 mg.100mL⁻¹. A análise de agrupamento mostrou ser desnecessária a permanência por um ano da bebida em barris de 20L de algumas espécies, com destaque para *E. phaeotricha* que após 6 meses de armazenamento agregou características superiores às demais. Dentre os congêneres voláteis e de envelhecimento e os parâmetros químicos e físicos das amostras, que as variáveis que mais contribuíram para as características das bebidas foram teor alcoólico, cor, extrato seco, compostos fenólicos totais, ácido vanílico, 5-hidroximetilfurfural, sinapaldeído, coniferaldeído, ácido acético, ácido gálico, 1-propanol, isoamílico, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, acetato de etila e acetaldeído. Em termos anatômicos e químicos da madeira, características físico-químicas e aceitação da bebida, a madeira *E. phaeotricha* foi superior às demais. As madeiras da espécie *Eucalyptus* sp possuem boa aptidão para a tanoaria como alternativa para a substituição do carvalho e algumas madeiras nativas na confecção de barris, com destaque para as espécies *E. citriodora*, *E. microcorys*, *E. phaeotricha*, *E. pilularis*, *E. pyrocarpa*, *E. resinífera*, *E. saligna*, *E. tereticornis*. No entanto, a escolha dentre as oito espécies supracitadas para a confecção de barris de 20L para armazenar ou envelhecer cachaça por doze meses deve levar em consideração outros fatores como custo do metro cúbico, facilidade de aquisição.

Palavras-chave: Eucaliptos; Armazenamento; Composição química; Tanoaria

ABSTRACT

Potentiality of eucalyptus for storage or aging of cachaça

The wood has an important role in the cachaça quality. The cachaça storage in wooden barrels cause chemical stabilization and confers aging characteristics, causing changes in the sensory properties. The objective of this study was to evaluate the use of fourteen species of eucalyptus for the manufacture of casks for storage/cachaça aging. The species tested were *E. citriodora*, *E. cloeziana*, *E. maculata*, *E. microcorys*, *E. paniculata*, *E. pellita*, *E. phaeotricha*, *E. urophylla*, *E. pilularis*, *E. pyrocarpa*, *E. resinífera*, *E. saligna*, *E. tereticornis*, *E. torelliana*. After the confection, the casks of 20L were saturated with water and maintained at 26°C in low light. Next, each cask has been filled with cachaça (46,3°GL) and monitored monthly in terms of weight. The beverage stored for 12 months was evaluated monthly, through physical-chemical and sensory analysis with acceptance testing. A sample of the cachaça was stored in glass containers for the same period under the same temperature. After twelve months storage the casks were disassembled and the wood subjected to chemical and anatomical analysis. Most species did not present flaws as leakage or cracks. Characteristics such as low liquid permeability, could be confirmed, confirming the good conditions for working with this wood in the manufacture of the casks. There was a low rate of discard of the woods on the loss of alcohol, especially *E. citriodora* that showed the smallest loss with a reduction of 2,2%. The species *E. resinífera* was responsible for 66% reduction of the copper content of the beverage. Among samples analyzed, cachaça stored in casks of *E. microcorys* showed less volatile acidity rate, with 10,12 mg acetic acid.100mL⁻¹. The sample stored in *E. phaeotricha* showed higher total phenolic compounds (TPC) content to 88,32 mg.100ml⁻¹. Cluster analysis proved to be unnecessary to stay for a drink year in barrels of 20L of some species, especially *E. phaeotricha* that after 6 months of storage added characteristics superior to the others. Among the volatile congeners and aging and the chemical and physical parameters of the samples, the variables that contributed most to the drinks of the features were alcohol content, color, dry extract, total phenolic compounds, vanillic acid, 5-hydroxymethylfurfural, sinapaldehyde, coniferaldehyde acetic acid, gallic acid, 1-propanol, isoamyl, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, ethyl acetate and acetaldehyde. In anatomical and chemical wood, physical and chemical characteristics and drink acceptance terms, wood *E. phaeotricha* was superior to the others. *Eucalyptus* sp woods have good aptitude for cooperage as an alternative to the replacement of oak and some native woods, especially the species *E. citriodora*, *E. microcorys*, *E. phaeotricha*, *E. pilularis*, *E. pyrocarpa*, *E. resinífera*, *E. saligna* and *E. tereticornis*. However, the choice between the eight aforementioned species for the manufacture of 20L barrels for storing and aging cachaça for twelve months should take into consideration other factors such as cost of a cubic meter, ease of acquisition.

Keywords: Eucalyptus; Storage; Chemical composition; Cooperage

1 INTRODUÇÃO

A cachaça, segunda bebida alcoólica mais consumida no Brasil, vem conquistando mercados em razão dos esforços do setor produtivo aliados a ações governamentais em diversos níveis. Obtida pela destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar, sem adição de açúcar, corante ou outras substâncias químicas, a aguardente vem se destacando por sua qualidade e pelo empreendedorismo de muitos produtores (SORATTO; VARVAKIS; HORII, 2007).

Com o desenvolvimento da produção de cachaça, estimada em 1,5 bilhão de litros anuais, tornou-se comum o armazenamento da bebida em toneis de madeira de vários metros cúbicos. Outrora, eram construídos tonéis de grandes capacidades (40, 60 m³ ou mais) utilizando madeiras de lei nacional. Atualmente, o controle oficial sobre o corte de árvores apropriadas dificulta a aquisição de espécies de dimensão e qualidade adequadas. A destruição ou danificação de florestas de forma ilegal ou a utilização com infringência das normas de proteção implica em pena de detenção, de um a três anos, ou multa, ou ambas as penas cumulativas (MINISTÉRIO DE MEIO AMBIENTE - MMA, 2006). O uso restrito das madeiras compeliu os fabricantes de milhões de litros de bebida a armazenar seus destilados em tanques de aço carbono ou de fibra, com evidente prejuízo para sua qualidade organoléptica (CHAVES; POVOA, 1992).

A madeira tradicional e mais usada para fabricar recipientes para armazenamento ou envelhecimento de bebidas destiladas é o carvalho. A cachaça, quando armazenada em barris deste tipo adquire propriedades degustativas e olfativas altamente apreciadas (MORI et al., 2003).

O armazenamento de bebidas destiladas em tonéis de madeira causa estabilização química e confere características de envelhecimento, provocando mudanças nas propriedades organolépticas. Essas alterações são decorrentes de reações químicas que ocorrem lentamente entre substâncias químicas contidas na própria bebida e/ou com componentes da madeira da qual o tonel é construído (BOSCOLO; LIMA NETO; FRANCO, 1995).

No Brasil, graças à diversidade em madeiras de lei encontradas em todo o território, os tonéis para armazenamento de aguardente foram por anos construídos com elas, abundantes e de custo inferior ao carvalho, que necessita de importação. Assim, diferentes madeiras já são empregadas para a confecção de barris, com

destaque para as originais das regiões onde se produzia aguardente tais como amburana, bálsamo, jequitibá, ipê, freijó, pereira e outras; algumas são conhecidas por nomes distintos nas diferentes regiões, mas são as mesmas espécies (DIAS, 1997). A abundância de árvores de grande porte permitiu a construção de grandes tonéis, cuja capacidade não raro ultrapassava os 50 metros cúbicos. No entanto, o uso de madeiras de lei ficou prejudicado para a construção de tonéis, não só por causa de suas dimensões, como porque diminuiu a oferta de madeiras de dimensões adequadas, ao mesmo tempo em que o corte das essências florestais passou a ser proibido ou controlado. O repovoamento de madeiras de lei é difícil e demorado para atender as necessidades da indústria (LIMA, 1961).

Devido a dificuldade de aquisição de madeiras de lei nacional no mercado e ao alto custo de importação de carvalho, considera-se relevante encontrar uma espécie arbórea capaz de suprir o mercado com madeira adequada para o armazenamento de destilados.

A utilização de madeiras de eucaliptos para produção de barris revela-se promissora, pois dentre as diversas espécies do gênero *Eucalyptus*, existe uma grande variação de cor, odor, gosto, permeabilidade, densidade, resistência mecânica, durabilidade natural e manipulação. Existe a possibilidade, dentro desta amplitude de características, de algumas delas se apresentarem adequadas para a fabricação de barris destinados ao armazenamento de aguardentes, além do fato de serem espécies de reflorestamento, de rápido crescimento e alta produtividade (MORI et al., 2003).

Em vista destas considerações e pelo fato de Brasil é o maior produtor de eucalipto fora de seu habitat natural, tornou-se oportuno desenvolver um estudo sobre o potencial desse vegetal para a confecção de barris para armazenamento e eventual envelhecimento de cachaça.

Na confecção de barris não se pode levar em consideração apenas a contenção do destilado, mas também o comportamento da madeira quanto a porosidade, o entortamento das aduelas, lascamentos e rachaduras, a difusão do líquido através da madeira e outras propriedades intrínsecas à obtenção de um recipiente adequado a finalidade em estudo.

Embora o armazenamento de bebidas seja realizado em tonéis de grande capacidade, é inviável iniciar um estudo de armazenamento com tonéis de grande volume.

Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar o comportamento da madeira eucalipto para confecção de barris visando o armazenamento de cachaça em recipientes de grandes capacidades.

Após a introdução do tema, contendo uma breve revisão sobre o tema e algumas definições pertinentes, serão apresentados o Capítulo 2 com a *Utilização de madeiras de eucalipto para confecção de barris visando armazenamento de cachaça*; a seguir, no Capítulo 3 será discutido o *Armazenamento de cachaça em barris de Eucalyptus sp e*, no Capítulo 4 a *Correlação entre as propriedades química, física e anatômica de madeiras de eucalipto visando o armazenamento de cachaça*. No capítulo 5 será apresentada a *Correlação entre a aceitação sensorial e a composição química da cachaça envelhecida em barris de Eucalyptus*.

1.1 Caracterização do material em estudo

1.1.1 Cachaça

A cachaça é a terceira bebida destilada mais consumida no mundo e a primeira no Brasil. Segundo o Programa Brasileiro de Desenvolvimento da Aguardente de Cana, Caninha ou Cachaça – PBDAC (2010), a produção nacional de cachaça de alambique é cerca de 500 milhões de litros, contra 1 bilhão da indústria, realizada pelos grandes grupos empresariais.

Apesar destes números, a cachaça por muito tempo foi estigmatizada por ser consumida sem preocupação com a qualidade, sobretudo entre a população menos favorecida de recursos. Apenas recentemente ações concretas vêm sendo tomadas no intuito de valorizar sua imagem como bebida genuinamente nacional. Em 2012, os Estados Unidos reconheceram esta bebida como produto tipicamente brasileiro, facilitando sua exportação para àquele país. Em maio de 2015 os Governos do Brasil e México assinaram uma declaração com as bases para o reconhecimento da cachaça no México como um destilado exclusivo do Brasil e distinto da tequila. Tal acordo foi iniciado em 2014 com convênio firmado entre o IBRAC e o Conselho Regulador de Tequila (CRT), integrando ações do Projeto Setorial de Promoção às Exportações de Cachaça firmadas com o apoio da Agência Brasileira de Promoção de Exportações e Investimentos (APEX-BRASIL). O Convênio prevê investimentos de R\$ 1,3 milhão e conta hoje com a participação de

38 empresas, entre micro, pequenas, médias e grandes (IBRAC, 2015; MINISTÉRIO DE DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO – MDIC, 2015).

No ano de 2014 a cachaça foi exportada para 66 países, gerando receita de US\$ 18,33 milhões e sendo exportado um total de 10,18 milhões de litros, um aumento de mais de 10% em relação à 2013 (MDIC, 2015). Os principais países de destino em valor e volume estão descritos na Figura 1.

Para o destilado receber a denominação de cachaça ou aguardente de cana, deve obedecer aos parâmetros estabelecidos pelo Decreto nº 6.871, de 4 de junho de 2009, que regulamenta a padronização e classificação de bebidas. Aguardente de cana, caninha ou cana é toda bebida que utiliza a cana-de-açúcar como matéria-prima e apresenta graduação alcoólica entre 38 e 54% em volume, a 20°C, podendo ser acrescida de açúcar em até seis gramas por litro, expressos em sacarose. Cachaça, legalmente, apresenta graduação alcoólica de 38 a 48%. Quando a adição de açúcar for superior a seis e inferior a trinta gramas por litro deve receber a denominação de cachaça adoçada, caninha adoçada ou aguardente de cana adoçada. Cachaça envelhecida é denominada para a bebida que contiver, no mínimo, cinquenta por cento de aguardente de cana envelhecida por período não inferior a um ano, podendo ser adicionada de caramelo para a correção da cor (BRASIL, 2009).

Figura 1 - Principais países de destinos da cachaça em valores (A) e em volume (B) Fonte: MDIC, 2015; Elaborado pela autora

Na produção da cachaça, a fermentação do caldo de cana produz álcool, componente majoritário, além de uma variedade de outros compostos, denominados secundários que são, juntamente com os compostos formados durante a destilação e o envelhecimento, os responsáveis pelo aroma e sabor característicos da bebida (FARIA et al., 2003). Nonato et al. (2001) demonstraram que os ésteres e alcoóis superiores produzidos durante o processo fermentativo contribuem para o aroma de bebidas fermentadas; o aroma de frutas presente no vinho, *brandy*, saquê e em outras bebidas é atribuído a compostos como o caproato de etila (maçã), acetato de isoamila (banana) e acetato de 2-feniletil (frutas, flores e mel). Estudo sobre a

produção de compostos aromatizantes pelas leveduras utilizadas na produção de bebidas propiciou grande avanço no setor, como uma estratégia de melhoria da qualidade sensorial do produto. Isto corrobora com o aumento significativo do consumo de cerveja, vinho e destilados (SUOMALAINEN, 1981; OLIVEIRA et al., 2005).

Após a destilação do mosto fermentado, a bebida pode ser engarrafada e comercializada, no entanto por apresentar sabor ardente e seco recomenda-se o armazenamento ou envelhecimento (LIMA, 2001). Quando a produção é maior do que o fluxo de escoamento da bebida, esta será armazenada. Assim, a bebida armazenada em recipientes adequados evitará o desperdício e favorecerá a estabilidade da bebida.

A qualidade das bebidas alcoólicas é julgada por sua cor, aroma e sabor. Tais características sensoriais dependem da matéria-prima utilizada, das condições de fermentação e destilação e do processo de maturação e envelhecimento. O armazenamento da bebida em barris de madeiras após certo tempo influi na composição química, aroma, sabor e cor do destilado. O período de maturação ou envelhecimento é de fundamental importância para eliminar ou minimizar a presença de substâncias que proporcionam aroma e sabor desagradáveis (LIMA, 1992; PIGGOTT, 1989).

O controle de qualidade das etapas de produção da cachaça tem fundamental importância para agregar valor às características sensoriais do produto. Além disso, é necessário que os produtores atualizem seus conhecimentos tecnológicos e introduzam técnicas de controle, químico e sensorial, garantindo que a bebida chegue ao consumidor conforme as exigências legais. É necessário que o controle de qualidade seja mantido durante todo o processo produtivo das bebidas, seguindo passos de um fluxograma de produção, em indústrias de qualquer capacidade.

Os Padrões de Identidade e Qualidade (PIQ) exigidos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), para as bebidas aguardente de cana e cachaça estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Padrão de Identidade e Qualidade para cachaça¹

Características	Limite mínimo	Limite máximo
Extrato seco a 100°C (g/L)	-	-
Grau alcoólico real a 20°C (%v/v)	38	48
Acidez volátil em ácido acético (mg/100mL de álcool anidro)	-	150
Ésteres totais em acetato de etila (mg/100 mL de álcool anidro)	-	200
Aldeídos totais em aldeído acético (mg/100 mL de álcool anidro)	-	30
Furfural + hidroximetilfurfural (mg/100 mL de álcool anidro)	-	5
Álcoois Superiores (isoamílicos + isobutílico + 1-propanol) (mg/100mL de álcool anidro)	-	360
Coef. de congêneres ² (mg/100mL álcool anidro)	200	650
Contaminantes		
Álcool metílico (metanol) (mg/100 mL de álcool anidro)	-	20
Carbamato de etila (microgramas por litro) ³		210
Acroleína (2-propenal) (mg por 100 ml)		5
Álcool sec-butílico (2-butanol) (mg por 100 ml de álcool anidro)		10
Álcool n-butílico (mg/100 mL de álcool anidro)	-	3
Cobre (mg/L)	-	5
Chumbo (Pb) (microgramas por litro)		200
Arsênio (As) (microgramas por litro)		100

¹ Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005² Coef. de congêneres é a soma dos valores de acidez volátil, aldeídos, ésteres totais, álcoois superiores e furfural + hidroximetilfurfural³ Instrução Normativa nº 28, de 8 de agosto de 2014

Nas engarrafadoras, antes do envase a bebida estocada é submetida à prática de homogeneização, ou seja, ocorre a mistura dos produtos de diversas origens para garantir características semelhantes aos grandes volumes, exigidos para alimentar as máquinas em sua capacidade plena. A adição de caramelo ou xarope de açúcar somente é permitida para a correção da cor da bebida (BRASIL, 2005). A homogeneização do destilado é feita por transferência do líquido entre

recipientes, provocando aeração, agitação ou ambos e evaporação de componentes não álcool prejudiciais à avaliação sensorial da bebida. A homogeneização, o armazenamento e o repouso também melhoram a qualidade por reações físico-químicas entre os constituintes (LIMA, 1992).

1.2 Armazenamento de bebidas alcoólicas

Durante anos vários povos, como os fenícios, gregos e romanos, fizeram uso de ânforas para o transporte dos vinhos; no entanto, tal recipiente era frágil e delicado para armazenar líquidos em longas viagens (VIVAS, 1998). A tanoaria é uma arte milenar que se desenvolveu intimamente ligadas às regiões produtoras de vinho, consistindo no fabrico de vasilhames em madeira para o armazenamento da bebida. Por ser fácil de transportar e impermeável a líquidos, a madeira sempre representou um bom meio de estocagem de mercadorias, alimentos e bebidas (HUESO, 2002).

A busca por novas terras, fez com que os europeus trouxessem os primeiros barris para o Brasil; juntamente com a necessidade de reformar esses vasilhames originou a profissão de taneiro no país. Porém, somente no século XIX é que surgiram as tanoarias produtoras de novos barris (VIVAS, 1998). A manufatura de um barril envolve a seleção de madeiras, o corte e secagem; depois a montagem (Figura 2).

Ao longo do tempo, descobriu-se que a função das barricas de madeira ia muito além do armazenamento, tinham o potencial de melhorar a qualidade das bebidas, pois estas sofrem mudanças sensoriais, físicas e químicas durante o contato com a madeira (VIVAS, 1998). O armazenamento em barris de madeira passou a ser uma das etapas mais significativas do processo, para agregação de valor e qualidade sensorial à cachaça (ALCARDE; SOUZA; BELLUCO, 2010; MIRANDA et al., 2008; MORAES, 2001).

Nas pequenas destilarias a aguardente é armazenada em tonéis de madeira de diversas capacidades, de acordo com a produção da destilaria. Nas grandes fábricas, dependendo do volume produzido, a bebida é armazenada em tanques de fibra ou de aço carbono, revestidos internamente por tinta ou material inatacável pelo destilado, que não afeteo material de construção do reservatório e que não

contamine ou prejudique as qualidades organolépticas da aguardente (STUPIELLO, 1992).

Figura 2 - Esquema para a fabricação de um barril. (Fonte: MOSEDALE e PUECH, 1998)

No passado, a aguardente era armazenada em barris de grandes dimensões; o tonel localizado no Ceará (Figura 3) é composto pelas madeiras Pau amarelo (*Euxylophora paraenses*), Cumarú (*Dipteryx odorata*), Jatobá (*Hymenaea courbaril*), Maçaranduba (*Manilkara elata*) e Grápia (*Apuleia leiocarpa*). Atualmente, a bebida produzida no Brasil é armazenada em tanques de aço ou de fibra, mesmo

com evidente prejuízo para suas características organolépticas (CHAVES; POVOA, 1992).

Figura 3 - Barril de 374 mil litros, localizado no Museu da Cachaça – Ypióca; município de Maranguape – CE (FONTE: Arquivo pessoal do prof. Urgel Lima)

A aguardente pode ser armazenada com a finalidade de estabilização química, ou para o envelhecimento. No âmbito internacional, a madeira tradicionalmente empregada na fabricação de barris é o carvalho (NASCIMENTO et al., 1997). O armazenamento e envelhecimento de bebidas alcoólicas em tonéis de madeira proporcionam mudanças nas propriedades organolépticas. Essas mudanças são decorrentes de variações da composição química entre substâncias químicas contidas na própria bebida e/ou com componentes da madeira da qual o tonel é construído (BOSCOLO et al., 1995).

Vários fatores podem influenciar nas alterações durante o armazenamento, tais como tempo, tamanho do tonel, número de vezes de reutilização do tonel, tipo de madeira utilizado e grau alcoólico da bebida estocada. Há certo consenso sobre a importância de certos aldeídos e ácidos fenólicos provenientes da degradação da lignina, sobre a qualidade sensorial de bebidas destiladas armazenadas em barris de madeira (LAVERGNE et al., 1990; PUECH, 1981; VIRIOT et al., 1993). Estudos realizados, tendo como parâmetros de avaliação o sabor, o aroma e a cor, indicam que o armazenamento em tonéis de madeira conduz a uma considerável melhoria em sua qualidade a partir dos 18 meses de maturação em tonéis de 200 litros. Em tonéis menores, ocorre maior contato entre a bebida e a madeira em relação a tonéis maiores (FARIA et al., 2003).

A oxidação e a esterificação dos alcoóis que são transformados em aldeídos e ésteres, e a oxidação dos produtos de degradação da lignina por etanólise, acabam gerando o processo de envelhecimento que melhoram o aroma e tornam o sabor da cachaça mais agradável, tais como os aldeídos aromáticos coniferaldeído e sinapaldeído (CARDELLO; FARIA, 1999).

1.3 Madeiras usadas na tanoaria

A madeira possui grande heterogeneidade de estrutura, observável a diferentes escalas macro e microscópica (Figura 4). É caracterizada como um material constituído fundamentalmente por compostos de elevado grau de polimerização e peso molecular (celulose, hemicelulose e lignina).

Figura 4 - Imagem macroscópica da madeira em uma secção transversal do tronco de uma árvore (Fonte: BARRICHELO e BRITTO, 1989)

A celulose é o principal componente da parede celular, caracterizado como um polímero linear de alto peso molecular, constituído exclusivamente por β -D-glucose aparecendo principalmente sob a forma de fibras ao lado de outros

componentes fundamentais. A hemicelulose possui cadeias moleculares mais curtas que a celulose, podendo existir grupos laterais e ramificações em alguns casos. Estão em estreita associação com a celulose na parede celular. No entanto, a hemicelulose não forma arranjo fibroso como a celulose (D'ALMEIDA, 1988).

A lignina é um polímero de natureza aromática com alto peso molecular, tendo como base estrutural unidade de fenil-propano e provavelmente está ligada aos polissacarídeos da madeira. Outros componentes importantes das madeiras são aqueles com baixo peso molecular, tais como ácidos alifáticos, terpenos, compostos aromáticos e substâncias orgânicas. É o principal constituinte da madeira que age sobre as bebidas destiladas durante o processo de maturação, sendo formada pela polimerização de três monômeros: álcool sinapílico, álcool cumárico e álcool coniferílico (Figura 5) (VIVAS, 1998).

Figura 5 – Precursores primários da lignina. (Fonte: BARRICHELO e BRITTO, 1989)

Os constituintes menores incluem vários compostos orgânicos e inorgânicos, cuja presença é decorrente, principalmente, de fatores genéticos e ecológicos, sendo estes constituintes os responsáveis por características da madeira como cor, odor, sabor e resistência ao apodrecimento (D'ALMEIDA, 1988).

No envelhecimento do destilado, numerosas reações de degradação ocorrem nas paredes dos barris, pois o álcool e a água, através de penetração capilar e osmose passam através dos interstícios e células da parede interna da madeira, iniciando a hidrólise da hemicelulose e da lignina. Os produtos da hidrólise são extraídos, enriquecendo o destilado (BOZA; OETTERER, 1999).

A madeira utilizada na confecção de barris precisa ter certa resistência, flexibilidade e trabalhabilidade. Em geral, são provenientes de árvores de razoável diâmetro, com veio reto adequado ao comprimento requerido pelas tábuas, para um determinado tamanho de barril a ser construído (SINGLETON, 1974).

Alguns parâmetros são de suma importância para a seleção de uma madeira, tais como a densidade, que visa determinar a massa de matéria lenhosa contida em um volume de madeira aparente, permitindo determinar a porosidade total da amostra (FEUILLAT, KELLER e HUBER, 1998). A porosidade da madeira é outro fator importante na escolha do tipo de madeira do barril, pois está relacionada à redução de volume e trocas gasosas, variando inversamente à densidade. Estudos comprovam que há uma relação entre o conteúdo de éster na aguardente e a porosidade da madeira (SCAMPARINI e ATTILIO, 1992).

A distribuição e porcentagem dos diversos elementos estruturais constituintes do lenho irão influenciar na velocidade de trocas gasosa entre o meio interno e o externo do barril, sendo ainda responsáveis pela permeabilidade da madeira (FEUILLAT, KELLER e HUBER, 1998).

1.3.1 Tipos de madeiras

Na natureza encontramos uma infinidade de espécies florestais, madeiras dos mais diversos tipos, cores e formas. No entanto, nem todas são adequadas para a confecção de barris. Algumas espécies podem influenciar negativamente nas características sensoriais da bebida (LEÃO, 2006; MORI et al., 2003; DIAS, 1997). Características sensoriais negativas são particularmente observadas em bebidas armazenadas em tonéis de alta porosidade; em certos casos, quando o armazenamento é realizado em barris de má qualidade, a madeira pode conferir sabor e aroma indesejáveis à bebida, tais como aromas de poeira, umidade e bolor (CONNER, REID; JACK, 2003).

O carvalho, planta pertencente a família das *Fagáceas*, se desenvolve nas zonas temperadas do hemisfério norte, sendo descritas mais de 800 espécies do gênero *Quercus*. É considerada a principal madeira utilizada no envelhecimento de bebidas alcoólicas, devido a propriedades como dureza, flexibilidade e impermeabilidade à água, bem como a liberação de extrativos que agregam cor e aroma suave à bebida (RAMIREZ-RAMIREZ, 2002).

A supremacia do carvalho frente às demais madeiras na confecção de barris se deve a características peculiares, tais como:

- Composição que dificulta o apodrecimento;
- Excelente impermeabilidade a líquidos e porosidade aos gases;
- Propriedades mecânicas, físicas e anatômicas como flexibilidade, dureza que permitem dar a forma ao barril;
- Presença de compostos aromáticos compatíveis, que elevam as características sensoriais da bebida.

No Brasil, pela facilidade de obtenção de madeiras de lei em todo o território o armazenamento de destilado foi feito com elas durante séculos, sem necessidade de importação de carvalhos, madeiras européias ou americanas do Norte. Assim, já foram empregadas amburana, bálsamo, jequitibá, ipê, freijó, pereira e outras; algumas são conhecidas por nomes distintos nas diferentes regiões do país, mas são as mesmas espécies. Assim a abundância de árvores de grande porte permitiu a construção de tonéis, cuja capacidade não raro ultrapassava 50 metros cúbicos (DIAS, 1997).

A análise química de madeiras de espécies nativas, estudadas por Mori et al. (2003), mostrou que estas madeiras apresentaram composição semelhante em relação ao carvalho em termos de polissacarídeos e lignina, diferindo, porém, em relação ao teor de extrativos, que se mostrou mais alto que o de carvalho. Catão et al. (2011) comprovam ainda que a cachaça armazenada em barris confeccionados com a madeira de bálsamo (*Myroxylon peruiferum*) se assemelhou, quanto às características químicas, à armazenada em barris de carvalho.

Atualmente, o uso de madeiras de lei para a construção de tonéis é controlado, porque o corte das plantas essências florestais passou a ser proibido ou controlado. O repovoamento de madeiras de lei é difícil e demorado para atender as necessidades da indústria (DIAS, 1997).

Frente à dificuldade de aquisição de madeiras de lei nacional no mercado e ao alto custo de importação de carvalho, considera-se relevante encontrar uma espécie arbórea capaz de suprir o mercado com madeira adequada para armazenamento de destilados. Na década de 60, estudos sobre o envelhecimento de aguardente de cana em recipientes de madeira nacional, já sugeriam a

necessidade de criação de tipos regionais da bebida e armazenamento em tonéis de grandes volumes (LIMA, 1961).

1.3.2 *Eucalyptus*

Pertencente a família *Myrtaceae*, existem aproximadamente 5,24 milhões de hectares ocupados com florestas plantadas no Brasil, sendo 69% com eucalipto. O gênero *Eucalyptus* é representado por árvores com alta taxa de crescimento, forma retilínea do fuste, desrama natural e madeira com variações nas propriedades tecnológicas, utilizadas para as mais variadas atividades (Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas - ABRAF, 2008).

A evolução e distribuição de florestas plantadas com eucalipto no Brasil estão apresentadas na Figura 6.

Figura 6 - Distribuição de florestas plantadas com eucalipto no Brasil; a área em destaque evidencia os estados que cultivam o eucalipto (Fonte: ABRAF, 2008)

Nas últimas décadas, observou-se um significativo aumento nas informações básicas sobre as propriedades desta madeira, que vem sendo estudada desde o final do século XIX para confecção de diferentes peças no ramo da marcenaria. A definição da espécie é determinada pelo limite de resistência à flexão, peso específico, dureza, facilidade para confecções e disponibilidade natural a preços acessíveis (HILLIS; BROWN, 1978). Enquanto um metro cúbico de carvalho branco novo custa ao redor de US\$ 3.000,00 (três mil dólares americanos – informação

peçoal da tanoaria Casa Bernardo, de Piracicaba - SP) a madeira de eucalipto poder custar ao redor de R\$ 500,00 o m³.

A variabilidade das propriedades da madeira dentro de uma espcie de *Eucalyptus* pode estar associada ao material gentico, condies edafo-climticas, sistema de implantao e conduo das florestas, ritmo de crescimento e idade da floresta, entre outros (BUSNARDO, GONZAGA; FOELKEL, 1987).

A estrutura anatmica do eucalipto composta por tiloses, semelhante ao carvalho. Essas estruturas presentes nos vasos condutores obstruem o tecido parenquimtico, fazendo com que a madeira apresente pouca permeabilidade a lquidos (j que obstruem as vias normais de circulao de lquidos), fato que contribui para trabalhabilidade da madeira para a confeco de barris (BURGER, 1991; MORI et al., 2003).

Embora apresente uma alta instabilidade dimensional, algumas madeiras de eucaliptos originam padres de cor e possuem uma composio qumica bastante semelhante do carvalho (MORI, et al., 2003). O *Eucalyptus* tambm apresenta caractersticas visuais interessantes, inclusive em sua colorao, que vo desde o bege-claro ao avermelhado-rosado. O eucalipto apresenta como caractersticas gerais do gnero alburno fino (menos de 3 cm) e colorao clara. Seu cerne pode variar desde um amarelado a bege (*Eucalyptus dunni*, *Eucalyptus maculata*, *Eucalyptus nitens*, *Eucalyptus globulus*) at tons variando de pardo-avermelhados a vermelhos (*Eucalyptus robusta*, *Eucalyptus pellita*, *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna*, *Eucalyptus tereticornis*, *Eucalyptus resinifera*), apresentando pouco brilho, gr direita e reversa, textura fina a mdia (MUIZ, 2002).

Apesar da aparente viabilidade da utilizao de madeiras de eucaliptos para o armazenamento de aguardente de cana-de-acar, so necessrios mais estudos com relao ao armazenamento em barris de maior tamanho, bem como a qualidade sensorial da bebida armazenada.

Referncias

ALCARDE, A. R.; SOUZA, P. A.; BELLUCO, A. E. S. Aspectos da composio qumica e aceitao sensorial da aguardente de cana-de-acar envelhecida em tonis de diferentes madeiras. **Cincia e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.30, suppl.1,p.226-232,maio, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS – ABRAF. **Anuário Estatístico da ABRAF 2008**. Brasília, 2008. 140p.

BARRICHELO, L. E. G.; BRITTO, J. O. **Química da madeira: manual didático**. Piracicaba: Centro Acadêmico “Luiz de Queiróz” – USP, 1989. 80p.

BOSCOLO, M.; LIMA NETO, B. S.; FRANCO, D. W. O envelhecimento de aguardente de cana-de-açúcar em tonéis de madeira. **Engarrafador Moderno**, São Paulo, v. 6, n. 41, p. 30 – 33, set./out. 1995.

BOZA, Y.; OETTERER, M. Envelhecimento de aguardente. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.33, n.1, p.8-15, jan/jun., 1999.

BRASIL. Decreto n. 6.871, de 4 de junho de 2009. Regulamenta a Lei nº 8.918 de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. **Diário Oficial**, Brasília, v. 171, p. 19, seção II. 2009.

BRASIL. Instrução Normativa n. 24 de 8 de setembro de 2005. Manual operacional de bebidas e vinagre. **Diário Oficial**. Brasília, 9 de set. 2005. Seção 1, p. 11.

BRASIL. Instrução Normativa n. 13, de 29 de junho de 2005. Regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para cachaça. **Diário Oficial**, Brasília, 30 jul. 2005.

BRASIL. Instrução Normativa n. 28, de 08 de agosto de 2014. Altera o subitem 5.1.2 do Anexo da Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005. **Diário Oficial**, Brasília, 11ago. 2014. Seção 1, p. 7.

BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. **Anatomia da madeira**. São Paulo: Nobel, 1991. 98p.

BUSNARDO, C. A.; GONZAGA, J. V.; FOELKEL, C. E. B. Em busca da qualidade ideal da madeira de eucalipto para produção de celulose. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL, 1987, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel, 1987. p.17-33.

CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B. Análise tempo-intensidade de características sensoriais de aguardente de cana durante o envelhecimento em tonel de carvalho. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**, São Paulo, v. 33, n. 1, p. 27 – 34, jan./jun., 1999.

CATÃO, C. G.; PAES, J. B.; GOMES, J. P.; ARAUJO, G. T. Qualidade da madeira de cinco espécies florestais para o envelhecimento da cachaça. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.15, n.7, p.741-747, set., 2011.

CHAVES, J. B. P.; POVOA, M. E. B. A qualidade da aguardente de cana. In: MUTTON, M. J. R.; MUTTON, M. A. **Aguardente de cana: produção e qualidade**. Jaboticabal: FUNEP, 1992. p. 93 - 132.

CONNER, J.; REID, K.; JACK, F. Maturation and blending. In: RUSSELL, I.; STEWART, G.; BAMFORTH, C. **Whisky: technology, production and marketing**. London: Elsevier, 2003. cap.7, p.209-240.

D'ALMEIDA, M. L. O. Tecnologia da fabricação da pasta celulósica. In: _____. **Celulose e papel**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – Centro Técnico em Celulose e Papel, 1988. cap.2, p.45-105.

DIAS, S. M. B. C. **Efeito de diferentes tipos de madeira sobre a composição química da aguardente de cana envelhecida**. 1997. 110p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos)– Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1997.

FARIA, J. B.; CARDELLO, M. A. B.; BOSCOLO, M.; ISIQUE, W. D.; ODELLO, L. Evaluation of Brazilian Woods as an alternative to oak for oak for cachaça aging. **European Food Research and Technology**, Heidelberg, v. 218, p. 83 – 87, ago., 2003.

FEUILLAT, F.; KELLER, R.; HUBER, F.; Graim et qualité du chene de tonnellerie (*Quercus robur* L.; *Quercus petraea* Liebl.): mythe ou réalité (premiere partie). **Revue des Oenologues Oenologie**, Lattes, n. 87, p.11-15, fev., 1998.

HILLIS, W. E.; BROWN, A. G. **Eucalypts for wood production**. Melbourne: CSIRO, 1978. 434p.

HUESO, J. A. **A compendium of the wine barrel**. Espanha: Tonelleria Victória, 2002. 32p.

INSTITUTO BRASILEIRO DA CACHAÇA – IBRAC. **Oportunidades para a cachaça no mercado interno e externo**. Disponível em: <www.ibrac.net>. Acesso em: 25 jan. 2015.

LAVERGNE, J.; OLIVER, J. M.; THOMAS, Y.; RAFFIER, C. Origine géographique des grumes, bousinage et gestion des fûts neufs, incidence sur la composition des cognac. In: BERTRAND, A. (Ed.) **Les eaux-de-vie traditionnelles d'origine viticole**. Paris: Lavoisier, 1990. cap. 6, p. 206-212.

LEÃO, M. M. **Influência do termotratamento 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**. 2006. 85p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2006.

LIMA, U.A. Aguardente. In: AQUARONE, E. **Biotecnologia industrial: biotecnologia na indústria de alimentos**. São Paulo: Blücher, 2001. v. 4.

LIMA, U. A. Necessidade da criação de um tipo regional de aguardente. **O Solo**, São Paulo, v. 53, n. 1, p. 109 – 115, mar., 1961.

LIMA, U. A. Produção nacional de aguardentes e potencialidades dos mercados internos e externos. In: MUTTON, M. J. R.; MUTTON, M. A. (Ed.). **Aguardente de cana: produção e qualidade**. Jaboticabal: FUNEP, 1992. p.54-92.

MINISTÉRIO DE DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO – MDIC. **Mercado externo da cachaça**. Disponível em: <http://www.mdic.gov.br>. Acesso em: jan. 2015.

MINISTÉRIO DE MEIO AMBIENTE – MMA. Lei nº 11.428, de 22 de dezembro de 2006. Dispõe sobre a utilização e proteção da vegetação nativa do Bioma Mata Atlântica, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 23 dez. 2006. Seção 1, p. 1.

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

MORAES, F. V. Como controlar a qualidade da cachaça. **Engarrafador Moderno**, São Paulo, v. 10, p.24-29, abr., 2001.

MORI, F. A.; MENDES, L. M.; TRUGILHO, P. F.; CARDOSO, M. G. Utilização de eucaliptos e de madeiras nativas no armazenamento de aguardente de cana-de-açúcar. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, p. 396-400, jul., 2003.

MOSEDALE, J. R.; PUECH, J. L. Wood maturation of distilled beverages. **Trends in Food Science & Technology**. Amsterdam, v.9, p.95 – 101, jan., 1998.

MUÑIZ, G. I. B. Fatores que limitam a utilização da madeira de *Eucalyptus*. In: SEMINÁRIO SÓLIDOS DE EUCALIPTO, 2002, Lavras. **Anais...** Lavras: Avanços Científicos e Tecnológicos, 2002. p. 30-63.

NASCIMENTO, R. F.; MARQUES, J. C.; NETO, B. S.L.; KEUKELEIRE, D.; FRANCO, D. W. Qualitative and quantitative high-performance liquid chromatographic analysis of aldehydes in Brazilian sugar cane spirits and other distilled alcoholic beverages. **Journal of Chromatography**. Amsterdam, v. 782, p. 13 – 23, jun., 1997.

NONATO, E. A.; CARAZZA, F.; SILVA F.C.; CARVALHO, C.R.; L. CARDEAL, Z. A headspace solid-phase microextraction method for the determination of some secondary compounds of Brazilian sugar cane spirits by gas chromatography. **Journal Agriculture Food Chemistry**. Amsterdam, v. 49, p. 3533-3539, fev., 2001.

OLIVEIRA, E. S.; CARDELLO, H. M. A. B.; JERONIMO, E. M.; SOUZA, E. L. R.; SERRA, G. E. The influence of different yeasts on the fermentation, composition and

sensory quality of cachaça. **World Journal Microbiology Biotechnology**. Amsterdam, v. 21, p. 707-715, ago., 2005.

PIGGOTT, J. R. C.; SHARP, R. C.; DUNCAN, R. E. B. **The Science and Technology of Whiskies**. New York: Longman Scientific & Technical, 1989. 410 p.

PROGRAMA BRASILEIRO DE DESENVOLVIMENTO DA AGUARDENTE DE CANA, CANINHA OU CACHAÇA – PBDAC. **Comitê Gestor**. São Paulo, 2010. 17 p.

PUECH, J.L. Extraction and evolution of lignin products in armagnac matured in oak. **American Journal Enology Viticulture**, California, v. 32, p. 111-114, mar., 1981.

RAMIREZ-RAMIREZ, G. **Étude de la sorption des composés d'arôme du vin par le bois de chêne em système modele d'élevage en fûts**. 2002. 135p. Tese (Doctorat en Oenologie) - Université de Bourgogne, Dijon, 2002.

SCAMPARINI, A. R. P.; ATTILIO, M. A. The relation between ageing and quality of cachaça. In: MOSTRA INTERNA DE TRABALHOS EM ANDAMENTO, 1992, Campinas. **Anais...** Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade de Campinas, 1992. p.168-178.

SINGLETON, V. L. Some aspects of the wooden container as factor in wine maturation. In: WEBB, A. D. **Chemistry of wine making**. Washington: American Chemical Society, 1974. cap. 13, p.254-277.

SORATTO, A. N.; VARVAKISII, G.; HORII, J. A certificação agregando valor à cachaça do Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 4, out./dez., 2007.

STUPIELLO, J. Produção de aguardente: qualidade da matéria-prima. In: MUTTON, M. J. R.; MUTTON, M. A. **Aguardente de cana: produção e qualidade**. Jaboticabal: FUNEP. 1992. p. 156 - 171.

SUOMALAINEN, H. Yeast esterases and aroma esters in alcoholic beverages. **Journal of the Institute of Brewing**, London, v. 87, p. 296-300, mar., 1981.

VIRIOT, C.; SCALBERT, A.; LAPIERRE, C.; MOUTOUNET, M. Ellagitannins and lignin in aging of spirits in oak barrels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 41, p. 1872 – 1879, jul., 1993.

VIVAS, N. **Manuel de tonnellerie**. Paris: Editions Féret, 1998. 155p.

2 UTILIZAÇÃO DE MADEIRAS DE EUCALIPTO PARA CONFECCÃO DE BARRIS VISANDO ARMAZENAMENTO DE CACHAÇA

Resumo

O envelhecimento é etapa opcional no processo de produção industrial de cachaça, contudo, de extrema importância quando a finalidade é obter uma bebida diferenciada, com características sensoriais que venham a agradar paladares mais exigentes. Madeiras de diferentes espécies estão sendo estudadas a fim de substituir o carvalho (*Quercus* sp), madeira tradicional para a fabricação de barris, que devido ao custo elevado de importação inviabiliza a sua aquisição. O foco atual destes estudos é o potencial das madeiras nacionais para a tanoaria. Para verificar o potencial de utilizar madeiras de eucalipto para confeccionar barris, 14 espécies de eucalipto foram empregadas para a obtenção de barris de 20 litros. Após saturação dos barris com água, cachaça recém-distilada foi armazenada por doze meses. A análise dos barris durante o armazenamento mostrou que a maioria das espécies não apresentou falhas como vazamento ou rachaduras. As características, como pouca permeabilidade a líquidos, puderam ser comprovadas, confirmando as boas condições para se trabalhar com esta madeira na fabricação dos barris. Os barris provenientes das espécies *E.citriodora*, *E. cloeziana*, *E. microcorys*, *E. phaeotricha*, *E. pilularis*, *E. pyrocarpa*, *E. resinifera*, *E. saligna*, *E. tereticornis*, *E. urophylla* foram selecionados para armazenamento de cachaça, baseados em critérios como velocidade de saturação, quantidade reduzida de defeitos físicos e perda de massa.

Palavras-chave: *Eucalyptus* sp; Cachaça; Tanoaria; Envelhecimento

Abstract

Aging is an optional step in the industrial process of cachaça, however, extremely important when the purpose is to get a different beverage, with sensory features that will please the most demanding palates. Different wood species are being studied in order to replace the oak (*Quercus* sp), to manufacture traditional wooden casks, which due to the high cost of importing prevents its acquisition. The current focus of these studies is the potential of domestic wood for cooperage. To investigate the potential of using eucalyptus wood to manufacture casks, 14 *Eucalyptus* species were used to obtain casks of 20 liter. After saturation of the casks with water, freshly distilled cachaça was stored for twelve months. The analysis of the barrels during storage showed that most species showed no failures such as leaks or cracks. Features such as low liquid permeability, could be confirmed, confirming the good conditions for working with this wood in the manufacture of the casks. The casks from the *E.citriodora*, *E. cloeziana*, *E. microcorys*, *E. phaeotricha*, *E. pilularis*, *E. pyrocarpa*, *E. resinifera*, *E. saligna*, *E. tereticornis*, *E. urophylla* were selected for rum storage based on criteria such as speed saturation, reduced amount of physical defects and weight loss.

Keywords: *Eucalyptus* sp; Cachaça; Cooperage; Aging

2.1 Introdução

O armazenamento de bebidas em barris de madeira proporciona alterações benéficas ao produto; o armazenamento de aguardente em tonéis de madeira causa estabilização química e confere características de envelhecimento à bebida, provocando mudanças nas propriedades organolépticas, como cor, aroma e sabor. Essas alterações são decorrentes de reações químicas que ocorrem lentamente entre substâncias químicas contidas na própria bebida e/ou com componentes da madeira da qual o tonel é construído (BOSCOLO; LIMA-NETO; FRANCO, 1995). A extração direta de componentes da madeira, a decomposição de algumas macromoléculas da madeira (lignina, celulose e hemicelulose) e sua incorporação à bebida e, ainda, as reações de compostos da madeira com os componentes originais do destilado são fundamentais para as características do produto final (PIGGOTT; SHARP; DUNCAN, 1989).

A Legislação Brasileira regulamenta os padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e cachaça (BRASIL, 2005). A cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38% a 48% em volume a 20°C. Esta bebida é produzida pela destilação do caldo de cana-de-açúcar fermentado e características sensoriais peculiares. A produção de aguardente envolve a extração de caldo de cana, fermentação e destilação. O envelhecimento do destilado não é obrigatório, mas é de fundamental importância e geralmente realizado em tonéis de madeira apropriado, onde a bebida é mantida por um determinado período de tempo com o objetivo de aperfeiçoar o seu perfil sensorial e melhorar a sua qualidade química.

A maturação de bebidas destiladas em tonéis de madeira é uma etapa importante do processo de produção. Uma bebida recém-destilada apresenta característica sensorial agressiva e sabor alcoólico forte (LIMA, 2001). Estas características podem ser atenuadas durante o envelhecimento (LIMA, 2001; RAMIREZ-RAMIREZ, 2002). A característica estrutural e composição química da madeira podem influenciar no complexo processo físico, químico e bioquímico que acontece durante o envelhecimento oxidativo da aguardente em barris, afetando sua composição, modulando sua qualidade organoléptica, tais como aroma, estrutura e adstringência, e contribuindo para a sua estabilidade (JOURDES et al., 2011).

O carvalho é a principal madeira utilizada para o envelhecimento de bebidas em todo o mundo, devido a sua participação ativa no sabor das bebidas, em consequência da extração de moléculas aromáticas a partir da madeira (RAMIREZ-RAMIREZ, 2002). Entretanto, o carvalho não é cultivado no Brasil, sendo importado da Europa ou da América do Norte.

No entanto, o Brasil, devido a suas características territoriais, abriga a maior biodiversidade do planeta. Assim, as madeiras brasileiras nativas podem ser uma opção viável para o envelhecimento de aguardentes de cana, uma vez que elas estão disponíveis e os compostos peculiares aos diferentes tipos de madeiras podem ser transferidos para a bebida permitindo a caracterização da mesma.

Algumas madeiras do tipo não-carvalho estão sendo avaliadas para a utilização em tanoaria, tais como *Eucalyptuspunctata*, *E. sideropholia*, *E. resinifera*, *E. dunii*, cerejeira (Torreseasp), Angelim (*Andirafraxinifolia*), jatobá (*HymenaeacourbariL.*) e amburana (*Amburana cearensis*) (DE ROSSO et al., 2009; DE SIMÓN et al., 2009; FLAMINI et al., 2007; MORI et al., 2003; RODRIGUEZ et al., 2010; SANZ et al., 2012).

O gênero *Eucalyptus* conta com cerca de 600 espécies e grande número de variedades e híbridos. Algumas dessas espécies estão apresentando potencial para o uso na tanoaria, já que existe uma grande variação na composição química das substâncias presentes no xilema (polifenóis, flavonóides, quinonas) e nas características anatômicas, que conferem diferença de cor, odor, sabor, permeabilidade e densidade. Algumas pesquisas estão sendo realizadas com o intuito de selecionar as espécies que apresentem condições mais apropriadas para a confecção de barris destinados ao armazenamento ou envelhecimento de aguardentes (MADY, 2000; MORI et al., 2003; MORI et al., 2004).

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a potencialidade de 14 espécies de eucalipto para produção de barris destinados ao armazenamento ou envelhecimento de cachaça.

2.2 Material e métodos

2.2.1 Madeiras de eucalipto

As madeiras avaliadas neste trabalho foram provenientes do Laboratório de Propriedades Físicas e Processamento da Madeira do Departamento de Ciências

Florestais da ESALQ/USP. As madeiras, originadas de árvores com idade entre 17 – 21 anos, foram das espécies *Eucalyptus citriodora*, *E. cloeziana*, *E. maculata*, *E. microcorys*, *E. paniculata*, *E. pellita*, *E. phaeotricha*, *E. urophylla*, *E. pilularis*, *E. pyrocarpa*, *E. resinifera*, *E. saligna*, *E. tereticornis* e *E. torelliana*.

2.2.2 Cachaça

A cachaça, com graduação alcoólica de 46,3°GL, não envelhecida, sem adição de açúcar e devidamente certificada pelo produtor, foi gentilmente cedida pela Capuava S/A Indústria e Comércio (Piracicaba, São Paulo, Brasil).

2.2.3 Confeção dos barris de madeira

Os barris foram confeccionados por profissional especializado na área de tanoaria, Sr. Armando Bernardo, do município de Piracicaba, SP.

Após a seleção de três tábuas de 2,8 m de comprimento (Figura 1) de cada espécie de eucalipto disponível, as madeiras foram submetidas à secagem natural, sendo expostas ao arejamento do sol. A seguir, as tábuas foram submetidas à secagem artificial, com auxílio de uma fornalha para aquecer o ambiente no qual as madeiras permaneceram entabicadas a uma temperatura não superior a 40°C.

Figura 1 - Madeiras de eucaliptos para a confecção dos barris Fonte: Arquivo pessoal

As madeiras secas e isentas de defeito, foram submetidas ao corte das aduelas, utilizando o método da serragem, que dificilmente respeita o veio da madeira. As aduelas, a tampa e o fundo foram cortados com três centímetros de espessura (Figura 2), de acordo com o esquema elaborado e cedido gentilmente por Dr. Urgel de Almeida Lima.

Figura 2 - Esquema do barril a ser confeccionado Fonte: Acervo pessoal Urgel Almeida de Lima, 2011

Após o corte, as aduelas foram montadas lado a lado para constituírem o corpo do barril, tendo os anéis de ferro como base de acomodação. Depois de todas as aduelas estarem encaixadas, o corpo do barril foi lixado e levado ao fogareiro, a fim de ajustar os círculos de ferro, deixando-os totalmente ajustados às madeiras.

Os tampos foram preparados a partir das madeiras descartadas para utilização do corpo do barril. Para a confecção dos tampos, as peças foram unidas lado a lado, cortadas em formato de um círculo com 35 cm de diâmetro e untada externamente com uma pasta de parafina. Após o encaixe do tampo no corpo do barril, o conjunto foi submetido novamente ao aquecimento, para ajuste dos anéis de ferro, apertando-os e vedando, eliminando todas as possíveis frestas.

Na tecnologia da fabricação de barris, o tratamento térmico tem uma importância fundamental. Além da necessidade da vergadura das aduelas, o tratamento térmico provoca alterações na estrutura e na composição da madeira. Embora a mecanização na fabricação esteja cada vez mais presente, o tratamento térmico utilizado na confecção dos barris foi manual.

O tratamento térmico tradicional utilizado foi constituído por um período inicial de vergadura, recorrendo-se a uma fogueira de lenha de eucalipto, com umedecimentos superficiais no interior e no exterior do material; e um segundo período, a queima, com tempo e temperatura que variou em função do nível ou grau

desejado pelo tanoeiro. O umedecimento executado nos barris teve o objetivo de aumentar a plasticidade da madeira. Devido ao tempo e temperatura utilizados na queima, os barris foram submetidos a uma tosta forte.

O período total de confecção dos barris foi de quatro meses.

Os barris prontos foram transportados para a adega do Setor de Açúcar e Álcool da ESALQ/USP. No ato da entrega dos barris foi verificada a existência de deformações externas resultantes do transporte; o interior dos barris foi examinado com uma pequena lanterna, a fim de localizar possíveis defeitos da queima.

2.2.4 Armazenamento da bebida

O local de armazenamento dos barris tinha temperatura média de 23°C e luminosidade reduzida.

Os barris, recém confeccionados, foram envasados com água potável para a saturação e para evitar a transmissão de sabores indesejáveis à bebida. A água foi trocada a cada dois dias. Após a saturação da madeira, os barris foram envasados com a cachaça e, mensalmente foram pesados em balança digital Mallory modelo OSLO com a finalidade de obter a variação de massa.

A cachaça permaneceu armazenada nos barris de eucalipto por doze meses.

2.3 Resultados e discussão

Ao longo do período de saturação dos barris, confeccionados com 14 madeiras de eucalipto, foram observados alguns defeitos, tais como vazamento excessivo, rachaduras e manchas. Este fato foi, provavelmente, devido à própria variabilidade entre as diferentes espécies de eucaliptos.

Os barris (Figura 3) foram envasados com cachaça após a madeira atingir seu ponto ótimo de saturação. Cada madeira possui uma velocidade específica para saturação, que variou de 8 a 65 dias (Tabela 1). A maioria das madeiras saturou em menos de 20 dias, com exceção dos barris confeccionados com *E. pellita* e *E. torelliana* que consumiram 65 e 33 dias, respectivamente. A velocidade de saturação da madeira influenciou no início do armazenamento da cachaça.

Figura 3 - Barris de eucalipto envasados com cachaça e armazenadas em adega a 23°C Fonte: Arquivo pessoal

Tabela 1 - Tempo de saturação e variação de massa dos barris

Barril	Tempo de saturação da madeira com água (dias)	Massa ¹ do barril com cachaça (Kg)	
		Após envase	Após 1 ano de armazenamento
<i>E. citriodora</i> ²	8	28,8	27,1
<i>E. cloeziana</i>	10	28,0	BD
<i>E. maculata</i>	18	28,0	26,7
<i>E. microcorys</i> ²	8	27,6	25,9
<i>E. paniculata</i>	18	29,0	27,5
<i>E. pellita</i>	65	28,5	27,2
<i>E. phaeotricha</i>	8	28,0	26,8
<i>E. pilularis</i>	14	28,8	27,7
<i>E. pyrocarpa</i> ²	9	27,8	26,0
<i>E. resinífera</i>	9	27,4	26,3
<i>E. saligna</i> ²	9	27,0	25,8
<i>E. tereticornis</i>	9	28,2	27,1
<i>E. torelliana</i> ²	33	26,6	24,9
<i>E. urophylla</i>	10	27,6	BD

1 Média da duplicata

2 Barris que apresentaram sinais visíveis de vazamento pelas juntas após o envase com aguardente.

BD = barril descartado

Não existe uma recomendação para a seleção de barris baseado no tempo em que a madeira leva para atingir a saturação. No entanto, sabe-se que, comercialmente, produtos que requerem menor tempo na etapa de confecção são os mais recomendados. Com base nos resultados obtidos, sugere-se, para a confecção dos barris, as madeiras cujo tempo de saturação foi menor ou igual a 14 dias, sendo selecionadas *E. citriodora*, *E. microcorys*, *E. phaeotricha*, *E. pilularis*, *E. pyrocarpa*, *E. resinifera*, *E. saligna* e *E. tereticornis* (Tabela 1).

A grande variabilidade no tempo de saturação das diferentes madeiras pode ter sido influenciada pela forma do corte das madeiras, fato impossível de controlar nesta pesquisa, devido a não disponibilidade de dados importantes da procedência da madeira, tais como altura de corte.

A perda de massa por evaporação reflete diretamente no rendimento econômico do armazenamento da bebida. Assim sendo, uma das principais características para uma madeira ser destinada a tanoaria é não permitir grandes taxas de evaporação da bebida contida no barril.

Durante o armazenamento de bebidas alcoólicas ocorre uma perda de aproximadamente 2 a 7% no volume do líquido por ano; dependendo do tamanho do recipiente, temperatura, umidade relativa, circulação de ar em volta do barril e adsorção de carboidratos ao barril (SINGLETON, 1995). Ao longo do período de armazenamento, os barris permaneceram em ambiente com pouca luminosidade, temperatura variando entre 16 a 30°C e umidade relativa do ar entre 60 e 82%.

Das 14 espécies de eucaliptos estudadas duas foram descartadas por não apresentar as características adequadas ao armazenamento de cachaça. As espécies *E. cloeziana* e *E. urophylla* foram descartados após 5 meses de armazenamento devido ao fendilhamento, rachaduras e vazamento excessivo que acarretaram em perda de mais de 40% do peso do barril, fato ocasionado provavelmente pela instabilidade dimensional dessas espécies. A taxa de evaporação dos demais barris variou entre 3,9 a 6,5% após doze meses de armazenamento.

2.4 Conclusão

Das madeiras de eucalipto utilizados neste estudo, 86% se mostraram adequadas à confecção de barris para armazenamento de cachaça. As madeiras

descartadas foram devido a falhas como vazamento e rachaduras. Apesar da grande variabilidade dentre as espécies estudadas, as madeiras de eucalipto apresentaram pouca permeabilidade a líquidos, fato que contribuiu para as boas condições de se trabalhar a madeira para a fabricação dos barris.

Baseado nos critérios de tempo de saturação, ausência de defeito e perda de massa, as espécies *E.citriodora*, *E. microcorys*, *E. phaeotricha*, *E. pilularis*, *E. pyrocarpa*, *E. resinifera*, *E. saligna* e *E. tereticornis* foram selecionadas para confecção de barris para armazenamento de cachaça..

Referências

BOSCOLO, M.; LIMA NETO, B.S.; FRANCO, D.W. O envelhecimento de aguardente de cana-de-açúcar em tonéis de madeira. **Engarrafador Moderno**, São Paulo, v. 6, n. 41, p. 30 – 33, set./out., 1995.

BRASIL. Instrução Normativa n. 13 de 29 de junho 2005. Aprova o Regulamento Técnico para Fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade para Aguardente de Cana e para Cachaça. **Diário Oficial da União**. Brasília, 30jun. 2005. Seção 1, p. 3.

FLAMINI, R.; BEDONA, A.D.; CANCIAN, D.; PANIGHEL, A.; ROSSO, M. GC/MSpositiveion chemical ionization and MS/MS study of volatile benzenecompounds in five different woods used in barrel making. **Journal of Mass Spectrometry**, Maldenv. 42, n. 5, p. 641–646, mai.,2007.

JOURDES, M.; MICHEL, J.; SAUCIER, C.; QUIDEAU, S.; TEISSEDRE, P.L. Identification amounts and kinetics of extraction of C-glucosidicellagitannins during wine aging in oak barrels or in stainless steel tanks withoak chips. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, New York, v. 401, n. 5, p. 1531–1539, sep.,2011.

LIMA, J. T.; BREESE, M. C.; CAHALAN, C. M. Genotype-enviroment interaction in wood basic density of *Eucalyptus* clones. **Wood Science and Technology**, New York, v. 34, n. 3, p. 197 – 206,dez., 2001.

MADY, F. T. M. **Conhecendo a madeira**: informações sobre 90 espécies comerciais. Manaus: SEBRAE/Programa de Desenvolvimento Empresarial e Tecnológico, 2000. 212p.

MORI, C. L. S. O.; MORI, F. A.; LIMA, J. T.; TRUGILHO, P. F.; OLIVEIRA, A. C. Influência das características tecnológicas na cor da madeira de eucaliptos. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 14, n. 12, p. 123 – 132, 2004.

MORI, F. A.; MENDES, L. M.; TRUGILHO, P. F.; CARDOSO, M. G. Utilização de eucaliptos e de madeiras nativas no armazenamento de aguardente de cana-de-açúcar. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 3, p. 396-400, set-dez.,2003.

PIGGOTT, J. R. C.; SHARP, R. C.; DUNCAN, R. E. B. **The Science and Technology of Whiskies**. New York: Longman Scientific & Technical, 1989. 410 p.

RAMIREZ-RAMIREZ, G. **Étude de la sorption des composés d'arôme du vin par le bois de chêne em système modele d'élevage en fûts**. 2002. 135p. Tese (Doctorat en Oenologie) - Université de Bourgogne. Dijon, 2002.

RODRIGUEZ, S.; SUAREZ, B.; DIÑERO, Y.; DEL VALLE, P.; PICCINELLI, A. Alternativewoods for ageing distillates – an insight into their phenolic profiles and antioxidant activities. **Food Science Biotechnology**, Korea, v. 19, n. 4, p. 1129–1134, aug., 2010.

ROSSO, M.; CANCIAN, D.; PANIGHEL, A.; BEDONA, A.D.; FLAMINI, R. Chemical compounds released from five different woods used to make barrels for aging wines and spirits: volatile compounds and polyphenols. **Wood Science and Technology**, Berlin, v. 43, n 5, p. 375–385, aug., 2009.

SANZ, M.; DE SIMÓN, B.F.; ESTERUELAS, E., MUÑOZ, A.M.; CADAHÍA, E.; HERNANDEZ, M.T.; ESTRELLA, I.; MARTINEZ, J. Polyphenols in red wine aged in acacia (*Robiniapseudoacacia*) and oak (*Quercuspetraea*) wood barrels. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 732, p. 83–90, jul., 2012.

SIMÓN, B.F.; ESTERUELAS, E.; MUÑOZ, A.M.; CADAHÍA, E.; SANZ, M. Volatile compounds in acacia, chestnut, cherry, ash, and oak woods, with a view to their use in cooperage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Madrid, v. 57, n. 8, p. 3217–3227, mar., 2009.

SINGLETON, V.L. Maturation of wines and spirits: comparisons, facts and hypotheses. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 46, n. 1, p. 98 – 115, mar., 1995.

3 ARMAZENAMENTO DE CACHAÇA EM BARRIS DE *EUCALYPTUS SP*

Resumo

A Legislação Brasileira denomina que cachaça envelhecida é a bebida que contiver, no mínimo, cinquenta por cento de aguardente de cana envelhecida por período não inferior a um ano. A madeira utilizada para a confecção dos barris destinados ao envelhecimento de bebidas destiladas ocupa posição de destaque no processo de produção de bebidas envelhecidas, podendo agregar valor fundamental a qualidade da bebida. Devido sua variabilidade e complexidade estrutural, a madeira do eucalipto vem sendo estudada para o uso na tanoaria. Neste sentido, esta pesquisa teve como objetivo analisar os efeitos do armazenamento/envelhecimento por doze meses de cachaça em tonéis confeccionados com 12 espécies de eucalipto. A amostra armazenada em barril de *Eucalyptus citriodora* apresentou a menor perda no teor alcoólico, com redução de 2,2%. A cachaça armazenada em barril de *E. phaeotricha* foi a que apresentou maior coloração e o barril confeccionado com *E. resinifera* foi responsável por 66% de redução de cobre. Dentre as amostras analisadas, a cachaça armazenada em barris de *E. microcorys* apresentou menor taxa de acidez volátil, com 10,1 mg de AA.100mL⁻¹. A amostra armazenada em *E. phaeotricha* apresentou maior teor de compostos fenólicos totais (CFT) após doze meses de armazenamento, com 88,3 mg/100mL⁻¹. Por meio da análise componente principal foi possível identificar que as variáveis que mais contribuíram para as características das amostras foram teor alcoólico, cor, extrato seco e compostos fenólicos totais. A análise de agrupamento identificou a formação de quatro grupos homogêneos distintos, que separam as cachaças armazenadas nos barris de eucalipto, sendo que a madeira que agregou características superiores às demais foi a *E. phaeotricha* após 6 meses de armazenamento.

Palavras-chave: Envelhecimento; Cachaça; Componentes principais; *Eucalyptus sp*

Abstract

Brazilian legislation calls that aged cachaça is the beverage that contains at least fifty percent of sugarcane brandy aged for a period not less than one year. The wood used for the manufacture of casks for aging of spirits occupies a prominent position in the aged beverage production process and may add important value to the beverage quality. Due its variability and structural complexity, the wood of eucalyptus has been studied for use in cooperage. This sense, this research aimed to analyze the effects of storage/aging for twelve months of Cachaça in casks made with 12 species of eucalyptus. The sample stored in *Eucalyptus citriodora* cask had the lowest loss in alcohol, down 2,2%. The cachaça stored in *E. phaeotricha* cask showed the most color and the cask made from *E. resinifera* accounted for 66% copper reduction. Among the samples analyzed, cachaça stored in *E. microcorys* cask showed less volatile acidity rate, with 10,12 mg AA.100mL⁻¹. The sample stored in *E. phaeotricha* showed higher total phenolic compounds (TPC) content after twelve months of storage, with 88,32 mg.100 ml⁻¹. Through principal component analysis was possible to identify the variables that contributed most to the characteristics of the samples were alcohol content, color, solids and phenolic compounds. The cluster analysis showed the formation of four distinct homogeneous groups, separating cachaças eucalyptus stored in cask, and the upper timber features added to the other was *E. phaeotricha* after 6 months of storage.

Keywords: Aging; Cachaça; Major components; *Eucalyptus* sp

3.1 Introdução

A legislação brasileira, que regulamenta a identidade e padrão de qualidade de cachaça, considera a cachaça uma bebida tipicamente do Brasil. A bebida é produzida pela destilação do caldo de cana-de-açúcar fermentado, obtendo de 38 a 48% de etanol por volume a 20°C e apresentando características sensoriais peculiares (BRASIL, 2005).

As bebidas alcoólicas recém-distiladas apresentam, em geral, características sensoriais pouco apreciadas por parte dos consumidores (CARDOSO et al., 2004; ARFELLI et al., 2007). O envelhecimento de bebidas em tonéis de madeira é extensamente empregado pela indústria em função das alterações sensoriais conferidas às bebidas submetidas a este processo (LEE et al., 2001). Por esta razão o uísque, rum, conhaque e a grappa, por exemplo, incluem em seu processo de produção, a etapa de armazenagem em tonéis de madeira (NISHIMURA; MATSUYAMA, 1989).

A legislação brasileira estabelece que uma cachaça envelhecida deve conter, pelo menos, 50% de seu volume maturado em barris de madeira apropriados (capacidade máxima de 700 L) durante um período acima de um ano. Cachaça Prêmio e Cachaça Prêmio Extra são bebidas envelhecidas 100% por 1 ano e 3 anos, respectivamente (BRASIL, 2005).

Durante o envelhecimento ou armazenamento ocorrem reações químicas que geram ácidos e aldeídos aromáticos, cor e leve decréscimo no teor alcoólico. A madeira dos tonéis contribui, qualitativa e quantitativamente, transferindo à bebida os compostos que variam de acordo com o tipo de madeira e com as substâncias químicas nelas contidas, tornando a bebida mais suave e agradável (ALCARDE; SOUZA; BELLUCO, 2010).

Por muito tempo a tanoaria foi conduzida de forma artesanal, mas parcerias entre tanoeiros e pesquisadores nos últimos trinta anos impulsionaram o avanço tecnológico na compreensão dos fenômenos envolvidos nos seus processos, resultado da investigação que possibilitou um maior conhecimento das madeiras (SARNI et al., 1990; CHATONNET, 1992; VIRIOT et al., 1993; MOUTOUNET et al., 1995; MORI et al., 2003). As madeiras mais estudadas para o envelhecimento de bebidas têm sido o carvalho (*Quercus* sp), amendoim (*Pterogyne nitens*), cerejeira

(*Amburana cearensis*), jequitibá (*Cariniana estrellensis*), ipê (*Tabebuia* spp) (SINGLETON, 1995; DELGADO, MARQUES e ALMEIDA, 1996; DIAS, 1997; ALCARDE; SOUZA e BELLUCO, 2010).

A produção de cachaça envolve a extração do caldo de cana, fermentação e destilação. A etapa posterior, de envelhecimento, é de fundamental importância e, geralmente, é realizada em tonéis de madeira apropriado, onde a bebida é mantida por um determinado período de tempo com o objetivo de aperfeiçoar o seu perfil sensorial e melhorar a sua qualidade química.

A exploração do carvalho no continente europeu mostra sinais de esgotamento deste recurso vegetal motivando a busca por madeiras alternativas ao carvalho e procurando manter a qualidade do produto final (SILVA et al., 2012). As madeiras nacionais para tanoaria vêm sendo alvo de projetos de pesquisa (CATÃO et al., 2011; DIAS, 1997; MORI et al., 2003; ALCARDE, SOUZA; BELUCO, 2010). O emprego de madeiras típicas da flora brasileira na confecção de tonéis para o envelhecimento de bebidas dá origem a produtos muito apreciados (FARIA et al., 2003).

O Brasil, grande produtor do destilado, possui uma vasta flora com grande variedade de espécies de madeira com viabilidade de uso para a confecção de barris visando ao armazenamento ou envelhecimento de aguardente (MORI et al., 2003), que deve ser estudada e explorada como fator contribuinte para a melhoria deste nicho de mercado nacional.

Como objetivo de avaliar os efeitos do armazenamento de cachaça em tonéis confeccionados com madeiras de eucalipto, cachaça foi mantida nos barris por doze meses. Os resultados obtidos foram comparados com os padronizados pela Legislação Brasileira.

3.2. Material e métodos

Os experimentos foram conduzidos no Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – ESALQ/USP.

3.2.1 Caracterização das madeiras e confecção dos barris

As espécies de eucaliptos estudadas foram cedidas pelo Laboratório de Propriedades Físicas e Processamento da Madeira do Departamento de Ciências Florestais da ESALQ/USP. As espécies utilizadas foram: *E. citriodora*, *E. maculata*, *E. microcorys*, *E. paniculata*, *E. pellita*, *E. phaeotricha*, *E. pilularis*, *E. pyrocarpa*, *E. resinífera*, *E. saligna*, *E. tereticornis* e *E. torelliana*.

Barris de 20L foram confeccionados conforme descrito no item 2.2 (Capítulo II).

3.2.2 Cachaça utilizada nos estudos

A amostra de cachaça devidamente certificada pelo produtor, não envelhecida (46,3% v/v), sem adição de açúcar e utilizada para armazenamento foi gentilmente doada pela Capuava S/A Indústria e Comércio (Piracicaba, São Paulo, Brasil).

3.2.3 Armazenamento da cachaça nos barris

Após a saturação dos barris com água, estes foram envasados com cachaça. Como tratamento testemunha, uma amostra da bebida foi armazenada em recipiente de vidro pelo mesmo período e nas mesmas condições de temperatura.

Amostras de 100 mL foram retiradas mensalmente de cada barril e transferidas para frascos de fechamento hermético, para posterior realização das análises químicas. A estocagem das amostras em frascos de fechamento hermético tem a finalidade de mantê-las, supostamente, inalteradas até o momento das análises.

3.2.4 Métodos analíticos

As análises foram realizadas seguindo a metodologia de Ministério da Agricultura, 2005.

a) Cor: a coloração das amostras foi determinada em espectrofotômetro, mediante leitura de absorbância a 420 nm.

b) Extrato seco: corresponde a soma das substâncias não voláteis obtidas a 100°C. Amostras contendo 20 mL da solução, após serem centrifugadas a 3020g durante

quinze minutos, foram transferidas para cápsulas de metal. Em seguida, a solução foi mantida em banho-maria, a 100°C durante 150 minutos e resfriada em dessecador. O valor do extrato seco foi representado pela diferença de peso antes e após a evaporação (CHATONNET, 1995).

c) Teor alcoólico: a concentração de etanol das amostras foi determinada por densitometria em densímetro digital Anton Paar DMA 4500.

d) Teor de cobre: a concentração de cobre na bebida foi determinada utilizando o Test Kit Copper – Poket ColorimeterTM/HACH.

e) Acidez volátil e alcoóis superiores totais: As análises foram realizadas por cromatografia gasosa (GC-FID) em cromatografo a gás Shimadzu modelo QP-2010 PLUS, com coluna Stabilwax-DA (Crossbond Carbowax polyethylene glycol, 30 m x 0,18 mm x 0,18 µm) e detector de ionização de chama (FID = Flame ionization detection). As temperaturas do detector e do injetor foram fixadas em 250°C e o modo de injeção manual com divisão de fluxo (split) de 1:25 com um volume de injeção de 1,0 µL da amostra, em triplicata. O fluxo do gás de arraste na coluna (H₂) foi de 1,5 mL.min⁻¹ com fluxo total de 42 mL.min⁻¹ e pressão de 252,3 KPa. A programação da rampa de temperatura da coluna foi 40°C (isoterma de 4 min), elevando a temperatura até 120°C a uma taxa de 20°C.min⁻¹ (isoterma de 1 min) e aumento a 30°C.min⁻¹ até 180°C (isoterma de 4 min).

Para quantificar os compostos analíticos, foram utilizados os padrões internos acetaldeído, acetato de etila, metanol, n-propanol, isobutanol, n-butanol, iso-amílico e ácido acético, e n-butanol; todos de grau cromatográfico com pureza maior que 99%. A água utilizada foi destilada e purificada em sistema Milli-Q (Millipore). As curvas analíticas foram estabelecidas com padrões e limites nos seguintes intervalos de concentração: em mg/100 mL de álcool anidro: acetaldeído (5 a 25), acetato de etila (5 a 150), metanol (1 a 10), 2-butanol (0,5 a 12,5), 1-propanol (30 a 150), isobutanol (2 a 20), 1-butanol (0,75 a 3,75), álcool iso-amílico (50 a 300) e ácido acético (30 a 300) em meio hidroalcoólico (etanol 40% v/v), procurando-se reproduzir as condições da matriz analisada. Utilizou-se a regressão linear, plotando-se a relação área dos picos dos padrões/área do padrão interno versus concentração. Os coeficientes de correlação foram sempre bem próximos à unidade. As amostras e padrões foram previamente filtrados em filtros Millex – HV (Millipore) com membrana de PVDF (Fluoreto de Polivinilideno) de 13 mm de diâmetro e 0,45 µm de poro e injetados diretamente no cromatógrafo, em triplicata. Cada solução padrão foi

inicialmente injetada de forma isolada, para identificação do tempo de retenção de cada composto.

A acidez volátil corresponde ao teor de ácido acético e o teor de álcoois superiores totais corresponde a soma dos componentes n-propílico, isobutílico e isoamílico.

f) Compostos fenólicos totais: As análises foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em cromatógrafo Shimadzu, modelo LC-10AD, com duas bombas Shimadzu LC-20AD, degasser DGU-20 A3, detector UV-VIS Shimadzu SPD-20A, processador de dados CBM-20A, sistema de injeção automático SIL-10AF e forno de coluna CTO-20A. O método de cromatografia líquida empregado possui duas fases móveis compostas de água/ácido acético (98:2) e metanol/água/ácido acético (70:28:2), com fluxo total de $1,25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ em gradiente de eluição. O volume de injeção foi $20 \text{ } \mu\text{L}$. Foram utilizadas pré-coluna (Shimadzu VP-ODS, $1,0 \text{ cm} \times 4,6 \text{ } \mu\text{m}$) e coluna de fase reversa C-18, modelo Shim-pack VP-ODS, ($25 \text{ cm} \times 4,6 \text{ mm} \times 5,0 \text{ } \mu\text{m}$) termostatizadas a 40°C (BORTOLETTO e ALCARDE, 2013).

A metodologia do padrão externo foi empregada para quantificação dos compostos analíticos. Soluções estoque de cada padrão analítico foram preparadas em 40% (v/v) de etanol, segundo as concentrações: $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para ácido gálico, 5-hidroximetilfurfural, vanilina e ácido sirínico; $750 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para coniferaldeído; $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para sinapaldeído e $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para ácido vanílico, cumarina, guaiacol e siringaldeído. As curvas analíticas foram preparadas contendo os seguintes pontos de concentrações em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$: ácido gálico (0,5 a 10); 5-hidroximetilfurfural, furfural, ácido sirínico, cumarina e guaiacol (0,5 a 15); furfural (0,5 a 15); ácido vanílico (0,5 a 20); vanilina (0,5 a 12,5); siringaldeído (0,5 a 20); coniferaldeído (0,5 a 20); e sinapaldeído (0,5 a 20). Os solventes empregados para fase móvel da cromatografia líquida e para a dissolução dos padrões analíticos foram metanol, ácido acético e etanol anidro em grau analítico HPLC (Merck). A água utilizada como solvente da fase móvel foi proveniente de sistema de ultrapurificação Milli-Q.

As amostras e padrões foram previamente filtrados em filtros Millex – HV (Millipore) com membrana de PVDF de 13 mm de diâmetro e $0,45 \text{ } \mu\text{m}$ de poro e injetados diretamente no cromatógrafo, em triplicata. Cada solução padrão foi inicialmente injetada de forma isolada, para identificação do tempo de retenção de cada composto.

3.2.5 Análise estatística

Análise de variância (ANOVA) foi utilizada para verificar a diferença significativa entre as amostras de aguardente armazenadas nos barris de eucalipto. O experimento contou com duas repetições por tratamento, referentes aos 12 barris de cada madeira estudada. Com o auxílio do programa estatístico Statistica 12[®], foi aplicada análise de variância (ANOVA) e teste de médias de Tukey a 5% de significância.

A análise de componentes principais (ACP) foi usada para determinar as variáveis de maior influência na formação de cada componente que foi utilizado no estudo e observar se houve interação entre o grupo de amostras e as análises químicas realizadas. Para a descrição química, uma matriz foi construída com 12 observações representando as cachaças provenientes de cada barril e 7 variáveis correspondentes às análises selecionadas (teor alcoólico, cor, cobre, extrato seco, compostos fenólicos totais, alcoóis superiores e acidez volátil).

3.3 Resultados e Discussão

Amostras das cachaças armazenadas nos barris confeccionados com as diferentes madeiras de eucaliptos foram avaliadas segundo o padrão de qualidade dos parâmetros físico-químicos da cachaça de acordo com a legislação vigente para sua comercialização.

3.3.1 Graduação alcoólica

Durante o armazenamento da cachaça nos diferentes barris de eucalipto, as cachaças apresentaram o teor alcoólico em conformidade com os valores estabelecidos pela Legislação Brasileira. O teor alcoólico das amostras testemunhas, mantidas em recipientes de vidro, permaneceu inalterado, enquanto que a graduação alcoólica das amostras mantidas em barris de eucalipto apresentou uma diminuição em seus teores, mostrando que a evaporação do álcool do destilado foi maior que a de água (Tabela 1).

A cachaça armazenada em barril de *E. citriodora* apresentou a menor queda no teor alcoólico, com redução de 2,2% e comportamento estatisticamente similar ao

tratamento testemunha após um ano de armazenamento, enquanto àquela armazenada em barril *E. saligna* a perda foi de 13,6%.

No Brasil são comuns perdas de água e de álcool de 3 a 4% ao ano, seja pela qualidade dos tonéis ou pela idade das madeiras usadas (NICOL e RUM, 2003).

Tabela 1 – Teor alcoólico (% volume) das amostras de aguardente, durante armazenamento em barris confeccionados com diferentes madeiras de eucalipto

Amostras	Tempo de armazenamento		
	3 meses	6 meses	12 meses
Testemunha	46,3 bcA	46,3 aA	46,3 aA
<i>E. citriodora</i>	46,01 bcA	45,55 abA	45,25 abA
<i>E. maculata</i>	46,86 bcA	42,26 deC	43,79 cdB
<i>E. microcorys</i>	46,99 bcA	41,76 efC	44,45 bcB
<i>E. paniculata</i>	46,50 bcA	41,96 efB	41,88 efB
<i>E. pellita</i>	43,61 eA	43,61 cdA	42,84 deA
<i>E. phaeotricha</i>	46,97 bcA	44,45 bcB	43,67 cdB
<i>E. pilularis</i>	48,02 aA	46,72 aB	40,23 fgC
<i>E. pyrocarpa</i>	47,11 abA	45,78 abB	41,44 efC
<i>E. resinífera</i>	45,25 cdA	43,51 cdB	44,12 bcB
<i>E. saligna</i>	44,67 deA	42,24 deB	39,99 gC
<i>E. tereticornis</i>	45,30 cdA	42,25 deB	43,02 cdB
<i>E. torelliana</i>	44,21 deA	44,12 bcA	40,60 fgB
Legislação**	38 – 48%		

* Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si na coluna e médias seguidas pela mesma maiúscula não diferem estatisticamente entre si na linha

** Brasil, 2005

O grau alcoólico da cachaça armazenada em barril de *E. pilularis* aumentou para 48,02% após 3 meses de armazenamento. O grau alcoólico das cachaças armazenadas em tonéis de madeira pode sofrer oscilação em função da umidade relativa e da temperatura ambiente. O período no qual foi detectado o fato trata-se do Verão, estação caracterizada por altas temperaturas e baixa umidade relativa do ar, o que favorece a evaporação da água, fazendo com que haja uma concentração de álcool no interior dos barris.

Em ambientes de baixa umidade relativa a perda de água é favorecida enquanto que a alta umidade (acima de 70%) favorece a perda de álcool através dos tonéis (NICOL et al., 2003; BORUFF, RITTSCHOF, 1959; SILVA JÚNIOR, 1999). Tal perda de água e/ou álcool foi favorecida, provavelmente, pela passagem de vapores

de água e etanol, por infiltração e evaporação, através dos poros da madeira e espessura das aduelas (ONISHI; GUYMON; CROWELL, 1977; YOSHIZAWA; MOMOSE; HASUO, 1981).

3.3.2 Cor da cachaça

A análise visual da cachaça após armazenamento nos barris confeccionados com as diferentes madeiras de eucalipto apontou diferentes intensidades de cor (Figura 1). As madeiras como *E. phaeotricha*, *E. tereticornis* e *E. resinífera* propiciaram, visualmente, uma coloração mais intensa na cachaça, embora todas as madeiras tenham alterado a cor da cachaça.

Figura 1 – Cachaças retiradas após 12 meses de envelhecimento em barris de eucalipto

1: *E. citriodora*, 2. *E. maculata*, 3. *E. microcorys*, 4. *E. paniculata*, 5. *E. pellita*, 6. *E. phaeotricha*, 7. *E. pilularis*, 8. *E. pyrocarpa*, 9. *E. resinífera*, 10. *E. saligna*, 11. *E. tereticornis*, 12. *E. torelliana*

Entretanto, ao analisar espectrofotometricamente a cor da cachaça armazenada nos diferentes barris, a maior coloração ocorreu na cachaça armazenada em barril de *E. phaeotricha*, seguida pelos barris de *E. resinífera*, *E. pyrocarpa* e *E. citriodora* (Tabela 2). O aumento observado em todas as amostras deve-se a maior extração de compostos da madeira.

Durante o armazenamento, a cachaça passa por inúmeras transformações, entre elas a incorporação de componentes solúveis extraídos da madeira, como flavonóides e taninos e a decomposição parcial de macromoléculas de madeira (lignina, celulose, hemicelulose) em monômeros solúveis, como aldeídos e ácidos

fenólicos, que são incorporados a cachaça. Todas estas transformações provocam aumento progressivo da coloração (MAIA; CAMPELO, 2005).

Tabela 2 – Cor das amostras de cachaça armazenadas em barris de diferentes espécies de eucalipto

Amostras	Tempo de armazenamento		
	3 meses	6 meses	12 meses
Testemunha	0,00 hA	0,00 hA	0,00 hA
<i>E. citriodora</i>	0,51 efC	0,92 cdB	1,10 cA
<i>E. maculata</i>	0,63 cdeB	0,67 efB	0,81 efA
<i>E. microcorys</i>	0,52 efC	0,76 eB	0,90 deA
<i>E. paniculata</i>	0,63 cdeB	0,64 efB	0,73 fA
<i>E. pellita</i>	0,29 gB	0,41 gA	0,42 gA
<i>E. phaeotricha</i>	1,11 aC	1,62 aB	2,07 aA
<i>E. pilularis</i>	0,50 fC	0,64 fB	0,73 fA
<i>E. pyrocarpa</i>	0,65 cdC	1,04 bcB	1,22 bA
<i>E. resinífera</i>	0,68 cC	1,05 bB	1,31 bA
<i>E. saligna</i>	0,91 bB	0,94 bcdAB	0,99 deA
<i>E. tereticornis</i>	0,71 cB	0,90 dA	0,90 deA
<i>E. torelliana</i>	0,56 defB	0,61 fB	0,74 fA

* Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si na coluna e médias seguidas pela mesma maiúscula não diferem estatisticamente entre si na linha

Os principais compostos extraídos da madeira dos barris pelos destilados são: óleos voláteis, substâncias tânicas, açúcares, glicerol e ácidos orgânicos não voláteis, que modificam o aroma, o sabor e a coloração da bebida (NISHIMURA; MATSUYAMA, 1989).

O tanino, um dos compostos de menor concentração da madeira, é responsável pelo progressivo escurecimento da cor do destilado armazenado (SINGLETON, 1995). Outros fatores também interferem na coloração adquirida pela aguardente armazenada em barris de madeira, tais como a classificação botânica e origem da madeira que compõe o barril, os tratamentos sofridos antes do primeiro uso, o tamanho ou volume do barril, a existência de defeitos na madeira, da absorção de componentes adversos à qualidade sensorial desejada ou mesmo da presença de contaminantes de usos anteriores (MIRANDA et al., 2008).

3.3.3 Teor de cobre na cachaça

Apesar da alta produção e dos mais de 60 países importadores, a exportação de cachaça ainda é pequena, representando pouco mais de 1% de toda produção brasileira. Dentre as causas que têm impossibilitado o Brasil de atingir volumes maiores de exportação, está a variação de qualidade e a alegação da presença de cobre em teores elevados, apesar do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) estabelecer os limites máximos de cobre em 5 mg.L⁻¹. Em determinados países o teor máximo permitido para este composto em destilados alcoólicos é de 2 mg.L⁻¹, o que dificulta a exportação da bebida.

O teor de cobre em aguardente é proveniente do material empregado na fabricação dos alambiques e pode ser considerado como contaminante da cachaça, dependendo de sua concentração. Durante o processo de destilação, ou durante o tempo em que o alambique não está em uso, há formação de “azinhavre” (carbonato básico de cobre) nas paredes internas, que contamina a bebida ao ser dissolvida pelos vapores alcoólicos ácidos. O cobre pode conferir melhor qualidade à aguardente, porém se o teor for muito elevado pode contaminar o produto (CARDOSO et al., 2004).

As amostras de cachaça analisadas neste trabalho se encontram dentro dos limites aceitáveis de cobre estipulados pelo MAPA (BRASIL, 2005). Após doze meses, a cachaça armazenada nos barris de *E. phaeotricha*, *E. citriodora* e *E. maculata* apresentaram aumento no teor de cobre (Tabela 3). Os valores altos de acidez volátil (Tabela 4) dessas amostras pode ter favorecido a contaminação por cobre das mesmas, uma vez que o sal de cobre [CuCO₃Cu(OH)₂] é mais solúvel em meio ácido (LIMA e NOBREGA, 2004).

O armazenamento de bebidas destiladas em barris confeccionados com madeiras que sofreram degradação térmica, durante seu processamento, pode promover uma redução de até 75% no teor de cobre (CAVALHEIRO et al., 2003). Isto ocorreu em 58% das amostras, sendo estas as armazenadas em barris de *E. paniculata*, *E. pellita*, *E. pyrocarpa*, *E. resinifera* e *E. torelliana*. A cachaça armazenada em barril de *E. resinifera* foi a com maior redução de cobre, apresentando 0,34 mg.L⁻¹, com 66% de diminuição após 12 meses de armazenamento. Por outro lado, o teor de cobre da cachaça armazenada no barril de *E. phaeotricha* aumentado 72%.

Tabela 3 - Teor de cobre (mg/L) das cachaças durante armazenamento em barris de eucalipto

Amostras	Tempo de armazenamento		
	3 meses	6 meses	12 meses
Testemunha	1,00 bcA	1,00 bcA	1,00 bcA
<i>E. citriodora</i>	0,93 cdeB	1,10 bA	1,22 bA
<i>E. maculata</i>	1,00 bcA	1,01 bcA	1,11 bcA
<i>E. microcorys</i>	0,73 efB	1,00 bcA	1,02 bcA
<i>E. paniculata</i>	0,66 fA	0,50 fA	0,51 dA
<i>E. pellita</i>	0,79 cdefA	0,71 defA	0,54 dB
<i>E. phaeotricha</i>	1,21 abB	1,71 aA	1,72 aA
<i>E. pilularis</i>	0,96 cdA	0,82 cdeA	0,92 cA
<i>E. pyrocarpa</i>	0,94 cdeA	0,92 bcdA	0,9 cA
<i>E. resinífera</i>	0,81 cdefA	0,64 efB	0,34 dC
<i>E. saligna</i>	0,81 cdefB	0,80 cdeB	1,03 bcA
<i>E. tereticornis</i>	1,34 aA	0,90 bcdB	0,94 cB
<i>E. torelliana</i>	0,73 defA	0,54 fB	0,5 dB
Legislação**			$\leq 5 \text{ mg.L}^{-1}$

* Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si na coluna e médias seguidas pela mesma maiúscula não diferem estatisticamente entre si na linha

** Brasil, 2005

O teor de cobre em amostras de aguardentes de cana de diversas regiões produtoras do país, avaliado por Bezerra (1995), obteve teores médios entre 3,9 e 4,2 mg.L^{-1} , inferiores ao limite estabelecido por lei. Contudo, o mesmo autor observou teores de cobre de até 14 mg.L^{-1} sendo que 25% das amostras analisadas apresentaram teores superiores ao estabelecidos pela legislação.

Para a redução do cobre na bebida, recomenda-se fazer uma limpeza apropriada do alambique. No entanto, a maioria dos produtores prefere utilizar filtros de resina de troca iônica ou carvão ativado após a destilação. Esse procedimento remove o cobre, mas também pode remover outras substâncias importantes no aroma e sabor da bebida (LIMA et al., 2009). O ato de atear fogo ou queimar ligeiramente a madeira interna do barril para que possa adquirir uma forma mais estável facilita a extração e retira alguns compostos da bebida, como o cobre, que fica retido na camada de carvão que se forma (PIGGOTT; SHARP; DUNCAN, 1989).

A redução do teor de cobre com o tempo de envelhecimento é mais uma das vantagens dessa etapa para melhorar a qualidade das aguardentes (CARDELLO; FARIA, 1997).

3.3.4 Acidez volátil

A acidez da aguardente tem influência direta no que se refere às propriedades organolépticas de uma bebida. A legislação em vigor estipula 150 mg de ácido acético por 100mL de álcool anidro como valor máximo para a acidez volátil. Os valores de acidez volátil durante armazenamento da aguardente em barris de diferentes espécies de eucalipto estão representados na Tabela 4. De acordo com os resultados obtidos, houve diferença significativa na acidez volátil da amostra testemunha, com 9,90 mg de ácido acético/100mL de aguardente após um ano de armazenamento.

Tabela 4 – Acidez volátil (mg de ácido acético.100mL⁻¹ de aguardente) para as amostras armazenadas em barris de eucalipto

Amostras	Tempo de armazenamento		
	3 meses	6 meses	12 meses
Testemunha	6,70 jB	6,05 IC	9,90 jA
<i>E. citriodora</i>	15,52 gC	22,81 eA	19,05 cdB
<i>E. maculata</i>	17,10 fC	21,96 fB	23,32 aA
<i>E. microcorys</i>	20,03 eB	24,30 cA	10,12 jC
<i>E. paniculata</i>	14,79 hB	21,91 fA	14,30 iC
<i>E. pellita</i>	20,83 dB	30,54 bA	20,90 bB
<i>E. phaeotricha</i>	23,79 bB	44,10 aA	18,91 dC
<i>E. pilularis</i>	14,74 hC	22,01 fA	19,23 cB
<i>E. pyrocarpa</i>	15,35 gC	21,34 gA	18,14 eB
<i>E. resinífera</i>	37,04 aA	23,07 dB	19,15 cdC
<i>E. saligna</i>	23,54 cA	16,11 jC	17,00 fB
<i>E. tereticornis</i>	23,90 bA	19,33 iB	14,93 gC
<i>E. torelliana</i>	12,41 iC	20,33 hA	14,61 hB
Legislação **	150 mg de ácido acético.100mL ⁻¹		

* Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si na coluna e médias seguidas pela mesma maiúscula não diferem estatisticamente entre si na linha

** Brasil, 2005

As amostras apresentaram uma sistemática variação em relação ao tipo de madeira. Os barris foram confeccionados com madeiras novas e, portanto podem extrair maior quantidade de substâncias solúveis características de cada madeira na aguardente, e assim proporcionar maior alteração das propriedades originais do

produto do que em recipientes já estabilizados, fato que pode justificar as modificações na acidez volátil.

Após um aumento inicial, as amostras armazenadas em *E. microcorys*, *E. paniculata*, *E. phaeotricha*, *E. resinifera*, *E. saligna*, *E. tereticornis* sofreram uma redução da acidez volátil após 6 meses de armazenamento. Tal redução pode ser devido à transformação do ácido acético em acetaldeído, favorecido pelas reações de oxidação como consequência de maior penetração do oxigênio do meio externo para o interior do barril, ou então a uma maior evaporação do ácido acético (SILVA JÚNIOR, 1999).

Depois de um ano de armazenamento, todas as amostras apresentaram aumento da acidez volátil. Este aumento ocorreu, provavelmente, em função das reações de oxidação do etanol, o que contribuiu para a formação de ácido acético (REAZIN, 1981; LITCHEV, 1989). Além disso, alguns compostos oriundos da madeira, como ácidos orgânicos não voláteis, componentes secundários, como taninos e compostos fenólicos, favorecem o aumento da acidez da cachaça em envelhecimento (MORI et al., 2003; MIRANDA et al., 2008).

Os ácidos voláteis, em especial o ácido acético, tem sua origem nos grupos acetil das hemiceluloses que são degradados durante o processo de armazenamento (NISHIMURA et al., 1983).

3.3.5 Extrato seco

A Legislação Brasileira não estabelece limites para extrato seco em cachaça. As amostras de cachaça armazenadas em barris de eucalipto apresentaram um aumento na quantidade extrato seco, com o passar do tempo, variando de 0,44 a 2,03 g.L⁻¹, em 3 meses, para 1,71 a 8,11 g.L⁻¹ após 12 meses (Tabela 5).

As quantidades mais elevadas de extrato seco foram observadas nas amostras de cachaça armazenadas em barris de *E. pyrocarpa* e *E. resinifera*, desde os 3 meses, enquanto que a cachaça do barril de *E. paniculata* apresentou os valores mais baixos.

Tabela 5 – Extrato seco (g.L⁻¹) para as amostras de aguardente armazenadas por um ano

Amostras	Tempo de armazenamento		
	3 meses	6 meses	12 meses
Testemunha	0,00 hA	0,00 hA	0,00 jA
<i>E. citriodora</i>	1,32 cC	3,01 cB	3,39 fA
<i>E. maculata</i>	0,95 efC	2,28 eB	3,21 gA
<i>E. microcorys</i>	1,11 deC	2,21 efB	5,83 cA
<i>E. paniculata</i>	0,44 gC	0,83 gB	1,71 iA
<i>E. pellita</i>	0,51 gC	0,81 gB	3,11 ghA
<i>E. phaeotricha</i>	1,81 bC	2,81 dB	3,00 hA
<i>E. pilularis</i>	1,23 cdC	2,06 fB	3,13 ghA
<i>E. pyrocarpa</i>	1,93 abC	3,63 bB	8,11 aA
<i>E. resinífera</i>	2,03 aC	3,05 cB	6,10 bA
<i>E. saligna</i>	1,25 cdC	4,05 aB	5,01 dA
<i>E. tereticornis</i>	0,93 fC	2,83 dB	3,58 eA
<i>E. torelliana</i>	1,11 deC	2,33 eB	5,05 dA

*Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si na coluna e médias seguidas pela mesma maiúscula não diferem estatisticamente entre si na linha

Alguns autores afirmam que quanto menor a concentração de extrato seco melhor é acachaça, embora seja importante avaliar outros parâmetros (SILVA JÚNIOR, 1999; MAARSE; BRAUW, 1966).

O resíduo seco de destilados é constituído de substâncias como carboidratos, taninos, caramelos, ácidos fixos e por componentes minerais extraídos da madeira durante o processo de armazenamento em barris de madeira ou adicionados na preparação das bebidas (MAARSE; BRAUW, 1966). De acordo com Piggott e Conner (2003) tal aumento também pode ocorrer em função da degradação da lignina pelo etanol em compostos aromáticos, como a vanilina, siringaldeído, coniferaldeído e sinapaldeído. Além da extração desses compostos pelo álcool etílico, ocorrem, ainda, alterações na lignina em virtude de oxidações, as quais determinam denominações, como “vanila”, “adocicado” e “amadeirado” no destilado.

3.3.6 Álcool superior total (AST)

Os alcoóis superiores são produtos metabólicos decorrentes do crescimento das leveduras e do aproveitamento de aminoácidos como fonte de nutrientes

amoniacaís. Sua formação é também influenciada pelas condições do meio de fermentação, da quantidade e viabilidade do inóculo, da temperatura e do teor alcoólico final (LÉAUTÉ, 1990).

O teor de álcoois superiores, soma dos componentes n-propílico, isobutílico e isoamílico, apresentou valores abaixo do limite permitido pela legislação, para as amostras analisadas neste trabalho (Tabela 6). Após 3 meses de armazenamento foram observados os teores mais elevados de AST (143,2 a 217,3 mg.100 mL⁻¹) com decréscimo nas análises posteriores; as cachaças armazenadas em barris de *E. citriodora* e *E. pellita* não deferiram estatisticamente da cachaça testemunha após os 3 meses de armazenamento. Após os doze meses de armazenamento, as cachaças apresentaram teor de AST inferior, variando de 131,7 e máximo de 167,4 mg por 100mL de álcool anidro. A cachaça armazenada em recipientes de vidro apresentou pequena alteração durante o armazenamento.

Tabela 6 – Teor de álcoois superiores totais (mg/100mL⁻¹) de cachaça armazenada em barris de eucalipto

Amostras	Tempo de armazenamento		
	3 meses	6 meses	12 meses
Testemunha	131,31 mB	131,05 mB	136,96 iA
<i>E. citriodora</i>	160,60 jB	162,87 eA	140,26 fC
<i>E. maculata</i>	206,41 bA	138,20 IC	167,36 aB
<i>E. microcorys</i>	204,05 cA	140,78 jC	146,93 dB
<i>E. paniculata</i>	165,61 iA	148,41 iB	138,14 hC
<i>E. pellita</i>	143,21 IB	167,10 cA	140,64 efC
<i>E. phaeotricha</i>	206,40 bA	171,81 bB	131,71 IC
<i>E. pilularis</i>	170,00 hA	166,39 dB	152,92 cC
<i>E. pyrocarpa</i>	190,71 dA	171,50 bB	155,32 bC
<i>E. resinífera</i>	187,00 eA	160,23 fB	139,45 gC
<i>E. saligna</i>	217,31 aA	156,04 gB	136,12 jC
<i>E. tereticornis</i>	173,61 gA	172,83 aB	135,82 jC
<i>E. torelliana</i>	182,84 fA	150,03 hB	140,80 eC
Legislação*	0,300g.100mL ⁻¹ de álcool anidro		

*Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si na coluna e médias seguidas pela mesma maiúscula não diferem estatisticamente entre si na linha

*Brasil, 2005

A cachaça com menor teor de álcoois superiores totais foi àquela armazenada em *E. phaeotricha*, com 131,7 mg.100mL⁻¹. Em pesquisa

desenvolvidapor Miranda e colaboradores (2007) as cachaças apresentaram em média 278,5 mg de álcoois superiores por 100 mL⁻¹ de álcool anidro.

A presença de pequenas quantidades de álcoois superiores totais em bebidas destiladas melhora a sua palatabilidade, mas, em excesso tem efeito inverso (CHEN; DAVID, 1974; NÓBREGA, 1994).

Com o aumento do número de carbonos dosálcoois superiores, o aroma é modificado substancialmente e os álcoois tornam-se oleosos, sendo denominados de óleo fúsel, diminuindo o valor comercial e a qualidade da bebida (MAIA, 1994).

O fato das madeiras utilizadas na confecção dos barris serem novas permitiu maior oxidação de compostos presentes na bebida no início do experimento, fato constatado pelo aumento elevado dos álcoois superiores nos primeiros três meses de armazenamento, com acréscimo médio de 40%. Compostos de elevado peso molecular, como os álcoois superiores, têm seus teores aumentados em função da concentração da bebida ao decorrer do armazenamento em barris. Os poros da madeira no barril permitem reações de oxidação e produção de certos compostos que podem, muitas vezes, afetar o equilíbrio da bebida (ONISHI; GUYMON; CROWELL, 1977).

3.3.7 Compostos fenólicos totais (CFT)

As concentrações de compostos fenólicos totais das cachaças armazenadas em diferentes barris de eucalipto, com relação ao tempo de armazenamento, estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Compostos fenólicos totais(CFT, mg.100 mL⁻¹) de cachaça armazenada em barris de madeira de eucalipto

Amostras	Tempo de armazenamento		
	3 meses	6 meses	12 meses
Testemunha	0,00 nA	0,00 nA	0,00 nA
<i>E. citriodora</i>	36,40 dC	54,76 cA	43,23 iB
<i>E. maculata</i>	27,20 gC	31,67 jB	84,12 bA
<i>E. microcorys</i>	34,84 eC	47,12 fB	72,34 cA
<i>E. paniculata</i>	15,20 mC	69,44 aA	68,74 dB
<i>E. pellita</i>	28,91 fC	29,73 mB	40,04 jA
<i>E. phaeotricha</i>	60,23 aB	34,91 iC	88,32 aA
<i>E. pilularis</i>	16,91 iC	49,83 eA	31,31 mB
<i>E. pyrocarpa</i>	23,33 hC	40,10 hB	49,03 gA
<i>E. resinífera</i>	56,12 bB	65,00 bA	36,44 iC
<i>E. saligna</i>	52,94 cA	52,94 dA	52,94 fA
<i>E. tereticornis</i>	19,43 jC	46,59 gB	54,72 eA
<i>E. torelliana</i>	19,70 iC	30,42 iB	48,62 hA

*Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si na coluna e médias seguidas pela mesma maiúscula não diferem estatisticamente entre si na linha

Acréscimo expressivo ocorreu nos teores de CFT para as médias de todas as amostras armazenadas em barris nos três primeiros meses. O aumento médio no teor dos compostos fenólicos foi de 55,82 mg.100mL⁻¹. No recipiente de vidro não ocorreram variação. Ao avaliar compostos químicos de aguardente envelhecida em tonéis de carvalho, Parazzi et al. (2008) encontraram um aumento médio no teor dos compostos fenólicos de 4,51 mg.100mL⁻¹ após três anos de envelhecimento em barris com capacidade de 250L.

A amostra armazenada em barris de *E. phaeotricha* apresentou maior teor de CFT após doze meses de armazenamento, com 88,32 mg.100mL⁻¹, valor 64% maior do que àquele encontrado na amostra armazenada em *E. pilularis*, com 31,31 mg.100mL⁻¹. Essas diferenças podem ser explicadas devido a fatores, como tipo de madeira utilizada no envelhecimento, posição da madeira utilizada na confecção dos barris (próximo da casa, medula, topo ou base da árvore) e a idade da árvore utilizada para obtenção da madeira e teor alcoólico da bebida. Esses parâmetros relacionados influenciam na composição de compostos fenólicos extraídos da madeira durante o processo de envelhecimento da bebida (AQUINO et al., 2005; MIRANDA et al., 2006; MORI et al., 2006; KLOCK et al., 2005).

Cardoso et al. (2008), avaliando a atividade antioxidante de diferentes madeiras brasileiras comparadas ao carvalho, também obtiveram variações nesse parâmetro, atribuindo a esses resultados a influência da localização geográfica, origem da madeira e tratamentos durante o cultivo da árvore.

Os compostos fenólicos provenientes da madeira incorporam-se progressivamente à bebida, tornando-a amarelada e de paladar mais suave, atenuando a sensação desidratante do álcool presente (MENDES; MORI; TRUGILHO, 2002).

Dentre as doze amostras estudadas, àquela armazenadas em *E. citriodora*, *E. paniculata*, *E. phaeotricha*, *E. pilularis* e *E. resinifera* tiveram seu teor de CFT reduzido após 6 meses de armazenamento. O comportamento peculiar observado para o CFT analisados nas diferentes amostras estudadas, frente ao período de armazenamento, se deve a várias reações que eles podem sofrer, sendo a condensação uma das mais importantes. Segundo Giovanelli e Brenna (2007), essas reações podem ocorrer entre os composto fenólicos e entre esses e outros compostos presentes na bebida, tais como acetaldeído e piruvato, dando origem a oligômeros ou polímeros mais estáveis, incluindo a concentração inicial de compostos reagentes, pH do meio, temperatura, condições de envelhecimento, disponibilidade de oxigênio e da concentração de agentes antioxidantes, tais como sulfitos.

Existe ainda a teoria da relação entre cor, cobre e CFT de uma bebida envelhecida. Acredita-se que compostos fenólicos como taninos reagem com o cobre presente na bebida produzindo mais cor (MIRANDA, 2005). Tal fato pode ser observado nas amostras de *E. resinifera* e *E. tereticornis*, pois no item cor os tratamentos que apresentaram uma das maiores intensidades de cor também apresentaram menores teores médios de cobre. No entanto, tal teoria requer maiores estudos para comprovar sua veracidade.

3.3.8 Análise multivariada

Cachaças armazenadas em barris de eucalipto apresentaram diferentes características, de tal maneira que a análise individual de cada uma não permite uma avaliação geral do potencial de uma espécie para a confecção do barril. Para um entendimento mais apropriado do potencial de madeiras de eucalipto para a

confeção de barris visando o armazenamento de cachaça em recipientes de grandes capacidades, os valores obtidos para cada análise, durante doze meses de armazenamento, foram submetidos a análise multivariada. Para a associação dos tratamentos foi utilizada a análise *cluster* ou análise de agrupamentos, agrupando as amostras, em função das sete variáveis estudadas (teor alcoólico, cobre, extrato seco, compostos fenólicos totais, cor, acidez volátil e álcoois superiores) e o tempo de armazenamento da bebida. Essa análise foi aplicada utilizando o método aglomerativo hierárquico, que possibilita várias reuniões entre as amostras e o tempo de armazenamento que possuem as mesmas características, ou seja, possuem uma média estatística semelhante entre as variáveis. O processo de aglomeração tem início com as variáveis que possuem maior semelhança, e este procedimento se repetirá até que a última variável esteja agrupada.

O dendograma da cachaça armazenada em barris de eucalipto, baseado nas sete variáveis, nas diferentes madeiras e em três tempos de armazenamento (3, 6 e 12 meses), bem como a amostra testemunha está apresentado na Figura 2. Os grupos foram definidos pelo traçado de uma linha paralela ao eixo horizontal, denominada *Linha Fenon*. Optou-se por traçar uma linha próxima da altura 2,5 que representa a distância euclidiana de ligação entre as variáveis.

A análise da Figura 2 mostra a formação de quatro grupos homogêneos distintos, que separam as cachaças armazenadas nos barris de eucalipto. A cachaça testemunha, armazenada por 3, 6 e 12 meses em frasco de vidro, formou um primeiro grupo; um segundo grupo foi formado pela *E. resinifera* (3, 6 e 12 meses), *E. pyrocarpa* (3, 6 e 12 meses), *E. phaeotricha* (3 meses), *E. paniculata* (3, 6 e 12 meses), *E. saligna* (3, 6 e 12 meses), *E. microcorys* (3, 6 e 12 meses), *E. pellita* (3, 6 e 12 meses), *E. torelliana* (3, 6 e 12 meses), *E. tereticornis* (3, 6 e 12 meses), *E. pilularis* (3, 6 e 12 meses), *E. maculata* (3, 6 e 12 meses), *E. citriodora* (3, 6 e 12 meses). O terceiro e quarto grupos são formados por *E. phaeotricha* (12 meses) e *E. phaeotricha* (6 meses), respectivamente.

Figura 2 - Dendrograma da cachaça armazenada em barris de eucalipto utilizando o método de agrupamento baseado na menor distância euclidiana

Pode-se dizer que as 34 variáveis que formam o segundo grupo são similares. Levando em consideração a associação das sete variáveis analisadas para selecionar o tempo de armazenamento dentre as 12 espécies estudadas, não é necessário armazenar a cachaça por 12 meses em barris de 20L confeccionados com as madeiras *E. resinifera*, *E. pyrocarpa*, *E. paniculata*, *E. saligna*, *E. microcorys*, *E. pellita*, *E. torelliana*, *E. pilularis*, *E. tereticornis*, *E. maculata* e *E. citriodora* pois cachaças possuem características semelhantes. Sendo assim, apenas três meses de armazenamento em barris de *E. phaeotricha* já seriam suficientes para alcançar as características desejadas para um envelhecimento. Pode-se dizer, ainda, que a madeira que agregou características superiores às demais foi a *E. phaeotricha* com a cachaça armazenada por 6 meses.

O conjunto de dados obtidos foi avaliado individualmente por análise de componentes principais (ACP). O componente principal (CP) 1 foi o mais importante para o estudo, pois é derivado do maior autovalor e possui uma explicação de 38,20%; sendo que as variáveis que mais contribuíram foram teor alcoólico, cor, extrato seco e compostos fenólicos totais (Tabela 8). O CP 2 é explicado por duas

variáveis, álcool superiores e acidez volátil e o CP 3 é explicado por apenas uma variável, cobre.

Tabela 8 - Variância de autovalores e autovalores acumulados para os três primeiros componentes principais

Variáveis	CP1	CP2	CP3
Teor alcoólico	-0,7736*	0,1959	0,3636
Cobre (mg/L)	0,0003	0,0553	0,9509*
Cor	0,7195*	0,2699	0,5281
Extrato seco (g/L)	0,8035*	-0,1552	0,0791
Compostos fenólicos totais	0,8080*	0,2401	0,1003
Alcoóis superiores totais	-0,2814	0,8570*	0,0050
Acidez volátil (mg de AA/100mL)	0,2943	0,7616*	0,1493

* Variáveis com contribuição significativa nos fatores

Para uma melhor visualização desses fatores, um gráfico de dispersão, ou planos fatoriais, que examinam a localização das variáveis em um sistema de coordenadas criado pelos fatores, foi construído. Na análise dos dados obtidos os valores das três primeiras CP explicam 77,78% da variância do conjunto de dados (CP1 38,20% + CP2 25,14% + CP3 14,44%) (Figura 3).

Antes de interpretar a Figura 3, deve-se levar em consideração que, se amostra estiver próxima ou sobre a origem do plano principal da nuvem de pontos, portanto, próxima a zero, a variância é nula, e significa que tal amostra possui baixa representatividade. Pode-se, então, interpretar o plano principal da nuvem de pontos como sendo o plano que torna máxima a variância do conjunto de pontos projetados sobre ele. Observa-se que as variáveis formam grupos por similaridades de explicação, ou seja, estão agrupadas por fatores.

Figura 3 - Gráfico representando a relação entre os componentes principais e os tratamentos

I – IV: quadrantes. CTL 3: Controle 3 meses, Ec3: *E. citriodora* 3 meses, Ema3: *E. maculata* 3 meses, Emi3: *E. microcorys* 3 meses, Epa3: *E. paniculata* 3 meses, Epe3: *E. pellita* 3 meses, Eph3: *E. phaeotricha* 3 meses, Epi3: *E. pilularis* 3 meses, Epy3: *E. pyrocarpa* 3 meses, Er3: *E. resinífera* 3 meses, Es3: *E. saligna* 3 meses, Ete3: *E. tereticornis* 3 meses, Eto3: *E. torelliana* 3 meses, CTL6: Controle 6 meses, Ec6: *E. citriodora* 6 meses, Ema6: *E. maculata* 6 meses, Emi6: *E. microcorys* 6 meses, Epa6: *E. paniculata* 6 meses, Epe6: *E. pellita* 6 meses, Eph6: *E. phaeotricha* 6 meses, Epi6: *E. pilularis* 6 meses, Epy6: *E. pyrocarpa* 6 meses, Er6: *E. resinífera* 6 meses, Es6: *E. saligna* 6 meses, Ete6: *E. tereticornis* 6 meses, Eto6: *E. torelliana* 6 meses, CTL12: Controle 12 meses, Ec12: *E. citriodora* 12 meses, Ema12: *E. maculata* 12 meses, Emi12: *E. microcorys* 12 meses, Epa12: *E. paniculata* 12 meses, Epe12: *E. pellita* 12 meses, Eph12: *E. phaeotricha* 12 meses, Epi12: *E. pilularis* 12 meses, Epy12: *E. pyrocarpa* 12 meses, Er12: *E. resinífera* 12 meses, Es12: *E. saligna* 12 meses, Ete12: *E. tereticornis* 12 meses, Eto12: *E. torelliana* 12 meses

No círculo de correlação unitária (Figura 4), os componentes principais 1 e 2 contém valores negativos e positivos. Algumas variáveis estão próximas ao círculo unitário. Isso mostra que estas possuem uma maior contribuição, em relação àquelas que estão mais afastadas. Os componentes principais mostram que as variáveis teor alcoólico, cor, compostos fenólicos totais e extrato seco apresentaram maiores níveis de influência nas características das cachaças armazenadas.

Figura 4 - Gráfico da distribuição da nuvem de variáveis, no círculo de correlações
I – IV: quadrantes; AST: alcoóis superiores totais; CFT: compostos fenólicos totais

Nishimura e Matsuyama (1989) analisaram os teores de extrato seco e fenólicos totais de lascas de carvalho em soluções com diferentes concentrações de etanol e observaram que o conteúdo de etanol e uma maior superfície de contato entre bebida e madeira interferem na eficiência da degradação de componentes da madeira pela bebida. Tais compostos solúveis são incorporados à bebida, provocam aumento progressivo no teor de extrato seco e, conseqüentemente, da coloração do destilado (MAIA; CAMPELO, 2005).

Associando as Figuras 3 e 4, é possível identificar visualmente quais variáveis estão relacionadas com as madeiras em estudo. As madeiras localizadas no quadrante I sofreram influência de CFT, cor, acidez volátil e cobre, pelo fato de estarem localizadas no mesmo quadrante que estas variáveis. As amostras localizadas no quadrante II possuem influência do teor alcoólico e alcoóis superiores totais, enquanto que àquela compreendida no quadrante III, incluindo a amostra testemunha, não sofreram influência de nenhuma variável, fato que acarretou em

sua pouca representatividade na análise multivariada. As amostras localizadas no quadrante IV possuem influência apenas do extrato seco, por estarem localizadas neste quadrante.

3.4 Conclusão

As análises físico-químicas das cachaças armazenadas nos barris de madeiras de eucaliptos revelaram padrão de qualidade conforme a legislação vigente. Após um ano de armazenamento, a amostra armazenada em barril de *E. citriodora* apresentou a menor perda no teor alcoólico, com redução de 2,2%. A cachaça armazenada em barril de *E. phaeotricha* foi a que apresentou maior coloração e o barril confeccionado com *E. resinifera* foi responsável por 66% de redução de cobre. Dentre as amostras analisadas, a cachaça armazenada em barris de *E. microcorys* apresentou menor teor de acidez volátil, com 10,1 mg de AA.100mL⁻¹. A amostra armazenada em *E. phaeotricha* apresentou maior teor de CFT após doze meses de armazenamento, com 88,3 mg/100mL⁻¹.

A análise de agrupamento identificou a formação de quatro grupos distintos, que separam as cachaças armazenadas nos barris de eucalipto, sendo que a madeira que agregou características superiores às demais foi a *E. phaeotricha* após 6 meses de armazenamento.

Por meio da análise de componentes principais foi possível identificar que as variáveis que mais contribuíram para as características das amostras foram o teor alcoólico, cor, extrato seco e compostos fenólicos totais.

Referências

ALCARDE, A. R.; SOUZA, P. A.; BELLUCO, A. E. S. Aspectos da composição química e aceitação sensorial da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de diferentes madeiras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.30, suppl. 1, p.226-232, 2010.

AQUINO, F. W. B.; RODRIGUES, S.; NASCIMENTO, R. F.; CASIMIRO, A. R. S. Simultaneous determination of aging markers in sugar cane spirits. **Food Chemistry**. Reading, v. 98, n. 3, p. 569 – 574, 2006.

ARFELLI, G.; SARTINI, E.; CORZANI, C.; FABIANI, A.; NATALI, N. Impact of wooden barrel storage on the volatile composition and sensorial profile of red wine. **Food Science and Technology International**. Colney, v. 13, n. 4, p. 293-299, 2007.

BEZERRA, C. W. B. **Caracterização química da aguardente de cana-de-açúcar: determinação de álcoois, ésteres e dos íons Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+}** . 1995. 53p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.

BORTOLETTO, A. M.; ALCARDE, A. R. Congeners in sugar cane spirits aged in casks of different woods. **Food Chemistry**, Reading, v. 139, p. 695 - 700, 2013.

BORUFF, C. S.; RITTSCHOF, L. A. Effects of barreling proof on the aging of American whiskeys. **Journal of Agriculture and. Food Chemistry**, Washington, v. 7, p. 630 – 633, 1959.

BRASIL. Instrução Normativa n. 24 de 8 de setembro de 2005. Manual operacional de bebidas e vinagre. **Diário Oficial**. Brasília, 9 de set. 2005. Seção 1, p. 11.

CARDOSO, D. R.; FREDERIKSEN, A. M.; SILVA, A. A.; FRANCO, D. W.; SKIBSTED, L. H. Sugarcane spirit extracts of oak and Brazilian Woods: antioxidant capacity and activity. **Europe Food Research Technology**, Berlin, v. 227, p. 1109 – 1116, 2008.

CARDOSO, D. R.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, W.; NASCIMENTO, R. F.; Influência do material do destilador na composição química das aguardentes de cana. **Química Nova**, São Paulo, v.26, n.2, p.165-169, 2004.

CATÃO, C. G.; PAES, J. B.; GOMES, J. P.; ARAUJO, G. T. Qualidade da madeira de cinco espécies florestais para o envelhecimento da cachaça. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.15, n.7, p.741-747, 2011.

CAVALHEIRO, S. F. L.; SOBRINHO, L. G. A.; FARIA, J. B.; CARDELLO, H. M. A. B. Influência do envelhecimento no teor de cobre em cachaças. **Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 21, n. 1, p. 99-108, 2003.

CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B. Análise tempo-intensidade de características sensoriais de aguardente de cana durante o envelhecimento em tonel de carvalho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, n. 33, 1997.

CHATONET, P. **Influence des procedes de tonnellerie et des conditions d'élevage sur la composition et la qualite des vins élevés en futs de chene**. 1995. 269p. Tese (Doutorado) – l'Universite de Bourdeaux II, Bourdeaux, 1995.

CHATONNET, P.; DUBOURDIEU, D.; BOIDRON, J. N.; PONS, M. The origin of ethylphenols in wines. **Journal of Science of Food and Agriculture**, New York, v. 60, p. 165 – 178, 1992.

CHEM, E. C. H; DAVID, J. J. Quatitative determination of fusel alcohols in beer and fermenting wort. **Journal Science Food and Agriculture**. New York, v. 25, p. 1381 – 1387, 1974.

DELGADO, A. A.; MARQUES, T. A.; ALMEIDA, C. L. F. Madeiras nacionais para envelhecimento natural de aguardente. **Álcool & Açúcar**, São Paulo, v. 16, n. 83, p. 22-27, 1996.

DIAS, S. M. B. C. **Efeito de diferentes tipos de madeira sobre a composição química da aguardente de cana envelhecida**. 1997. 110p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1997.

FARIA, J. B.; CARDELLO, M. A. B.; BOSCOLO, M.; ISIQUE, W. D.; ODELLO, L. Evaluation of Brazilian Woods as an alternative to oak for oak for cachaça aging. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 218, p. 83 – 87, 2003.

GIOVANELLI, G.; BRENNA, O. V. Oxidative stability of red wine stored in packages with different oxygen permeability. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 226, p. 169 – 179, 2007.

LÉAUTÉ, R. Distillation in alambic. **American Journal of Enology and Viticulture**, Califórnia, v. 41, n. 1, p. 90-103, 1990.

LEE, K. Y. M.; PATERSON, A.; PIGGOTT, J. R.; RICHARDSON, G. D. Sensory discrimination of blended scotch whiskies of different product categories. **Food Quality and Preference**. New York, v. 12, p. 109 – 117, 2001.

LIMA, A. J. B.; CARDOSO, M. G.; GUIMARÃES, L. G. L.; LIMA, J. M.; NELSON, D. L. Efeito de substâncias empregadas para remoção de cobre sobre o teor de compostos secundários da cachaça. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 845 – 848, 2009.

LIMA, A. K. S.; NOBREGA, I. C. C. Avaliação de parâmetros de qualidade em aguardentes de cana produzidas no Estado da Paraíba. **Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 22, n. 1, p. 79 – 103, 2004.

LIMA, L. M. Z. **Influência da luz na composição fenólica, atividade antioxidante e concentração de carbamato de etila em aguardentes/cachaças envelhecidas em diferentes madeiras**. 2012. 216p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2012.

LITCHEV, V. Influence of oxidation process on the development of the taste and flavor of wine distillates. **American Journal of Enology and Viticulture**, Califórnia, v. 40, p. 31 – 35, 1989.

MAARSE, H.; BRAUW, M. C. N. The analysis of volatile components of Jamaica rum. **Journal Food Science**, New York, v. 31, p. 951 – 955, 1966.

MAIA, A. B. R. A.; CAMPELO, E. A. P.; **Tecnologia da Cachaça de Alambique**. Belo Horizonte: SEBRAE/SINDBEBIDAS, 2006. 129p.

MAIA, A. B. Componentes secundários da aguardente. **STAB**, Piracicaba, v. 12, n. 6, p. 29-34, 1994.

MIRANDA, M. B. **Avaliação físico-química de cachaças comerciais e estudo da influência da irradiação sobre a qualidade da bebida em tonéis de carvalho.** 2005. 70p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

MIRANDA, M. B.; HORII, J.; ALCARDE, A. R. Estudo do efeito da irradiação gama (^{60}Co) na qualidade da cachaça e no tonel de envelhecimento. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 4, p. 772 – 778, 2006.

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

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

MORI, F. A.; MENDES, L. M.; SILVA, J. R. M.; TRUGILHO, P. F. Influência da qualidade da Madeira no envelhecimento da aguardente. In: _____. **Produção de aguardente de cana**. 2. Ed. Lavras: UFLA, 2006. p. 243 – 270.

MORI, F. A.; MENDES, L. M.; TRUGILHO, P. F.; CARDOSO, M. G. Utilização de eucaliptos e de madeiras nativas no armazenamento de aguardente de cana-de-açúcar. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, p. 396-400, 2003.

MOUTOUNET, M.; MASSON, G.; SCALBERT, A.; BAUMES, R.; LEPOUTRE, J. P.; PUECH, J. L. Les facteurs de variabilité de La composition des eaux-de-vie en extraitables Du bois de chêne. **Revue Française d'Oenologie**, Montreuil, n. 151, p. 25 – 31, 1995.

NISHIMURA, K.; MATSUYAMA, R. Maturation and maturation chemistry. In: PIGGOTT, J. R. SHARP, R.; DUCAN, R. E. B. **The science and technology of whiskey**. New York: Longman Scientific and Technical, 1989. p. 235 – 263.

NICOL, D. A.; RUM, A. In: LEA, A. G. H.; PIGGOTT, J. R. **Fermented beverage productions**. 2ed. New York: Klumer Academic/Plenum Publishers, 2003, Cap. 12, p. 263 – 287.

NISHIMURA, K.; OHNISHI, M.; MASUDA, M.; KOGA, K.; MATSUYAMA, R. Reactions of wood components during maturation. In: PIGGOTT, J. R. **Flavour of distilled beverages**. Chichester EllisHarwood limited, 1983. p. 241 – 255vII.

NOBREGA, I. C. C. **Características de qualidade em aguardentes de cana comerciais e comparação entre dois processos de fermentação.** 1994. 67p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1994.

ONISHI, M.; GUYMON, J. F.; CROWELL, E. A. Changes in some volatile constituents of brandy during aging. **American Journal of Enology and Viticulture**. Califórnia, v. 28, p. 152 – 158, 1977.

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

PIGGOTT, J. R.; CONNER, J. M. Whiskies. In: LEA, A. G. H.; PIGGOTT, J. R. **Fermented beverage production**. New York: Klumer Academic/Plenum Publishers, 2003. cap. 11, p. 239 – 262.

PIGGOTT, J. R. C.; SHARP, R. C.; DUNCAN, R. E. B. **The Science and Technology of Whiskies**. New York: Longman Scientific & Technical, 1989. 410 p.

REAZIN, G. H. Chemical mechanisms of whiskies maturation. **American Journal of Enology and Viticulture**. California, v. 32, p. 283 -289. 1981.

SARNI, F.; MOUTOUNET, M.; PUECH, J. L.; RABIER, P. H. Effect of heat treatment of oak wood extractable compounds. **Holzforschung**, Berlin, v. 44, p. 461 – 466, 1990.

SILVA, A. A.; NASCIMENTO, E. S. P.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. Identificação de extratos etanólicos de madeiras utilizando seu espectro eletrônico de absorção e análise multivariada. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 3, p. 563 – 566, 2012.

SILVA JÚNIOR, L. S. **Avaliação físico-química e sensorial da cachaça durante o envelhecimento em ancorote de carvalho (*Quercus sp.*) irradiado**. 1999. 112p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos alimentos) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Araraquara, 1999.

SINGLETON, V. L. Maturation of wines and spirits: comparisons, facts and hypotheses. **American Journal of Enology and Viticulture**. Califórnia, v. 46, p. 98 – 115, 1995.

VIRIOT, C.; SCALBERT, A.; LAPIERRE, C.; MOUTOUNET, M. Ellagitannins and lignin in aging of spirits in oak barrels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 41, p. 1872 – 1879, 1993.

YOSHIZAWA, K.; MOMOSE, H.; HASUO, T. Substances evaporated through barrel during aging of whisky. **Nippon Nogeikagaku Kaishi**, Japan, v. 55, p. 1063 – 1068, 1981.

4 CORRELAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES QUÍMICA, FÍSICA E ANATÔMICA DE MADEIRAS DE EUCALIPTO VISANDO O ARMAZENAMENTO DE CACHAÇA

Resumo

Buscando a diversificação do mercado tanoeiro, profissionais do ramo da cachaça envelhecida vêm buscando permanentemente por madeiras com propriedades adequadas para produzir bebida de alta qualidade. O conhecimento das propriedades físico-químicas e anatômicas das madeiras é fundamental para definir adequadamente as aplicações a que serão destinadas, como na confecção de barris para armazenar bebidas destiladas. Devido a variabilidade das partes componentes da estrutura das árvores do gênero *Eucalyptus*, tal madeira vem sendo alvo de pesquisas que investigam seu potencial para o fabrico de barris que agreguem valor sensorial às bebidas destiladas. Com o objetivo de avaliar a capacidade de espécies do gênero *Eucalyptus* para a confecção de barris visando o armazenamento de bebidas destiladas, 14 espécies foram estudadas correlacionando as propriedades físico-químicas e anatômicas das madeiras. Os resultados mostraram que não houve variação anatômica nas espécies avaliadas após um ano de armazenamento da cachaça. A espécie *E. urophylla* possui duas características peculiares, baixa densidade básica e vasos pouco numerosos com pouca presença de tilos, que quando associadas se tornam indesejáveis para a tanoaria, fato que pode ter levado ao descarte desta madeira. A análise de componentes principais mostrou que o teor de lignina total e solúvel e a densidade básica da madeira *E. cloeziana* não foram representativos, fato que pode justificar o descarte desta espécie para o uso na tanoaria. As determinações físico-químicas e anatômicas das espécies de eucalipto revelaram que as madeiras *E. citriodora*, *E. maculata*, *E. microcorys*, *E. paniculata*, *E. pellita*, *E. phaeotricha*, *E. pilularis*, *E. pyrocarpa*, *E. resinífera*, *E. saligna*, *E. tereticornis* e *E. torelliana* possuem características adequadas para o uso na tanoaria, no entanto é necessário associar estes dados aos resultados de análise sensorial e análises físico-químicas da bebida para selecionar as melhores espécies para o armazenamento.

Palavras-chave: *Eucalyptus*; Tanoaria; Componentes principais; Armazenamento

Abstract

With the possibility of diversification cooper market, the aged rum industry professionals have sought permanently by woods with properties suitable timber to produce high quality beverage. Knowledge of the physical, chemical and anatomical properties of wood is critical to properly set the applications that will be used, and the manufacture of casks for distilled spirit. Due to the variability in the structure of the *Eucalyptus* trees such wood has been the target of research to investigate their potential for the manufacture of casks that add value to sensory spirit. Therefore, this study aims to assess the capacity of 14 species of *Eucalyptus* for making casks for storing spirits, based on the correlation of physicochemical and anatomical properties of the woods. The results showed no anatomical variation in the 14 species studied after a one year of storage of cachaça. The *E. urophylla* has two unique characteristics, low specific gravity and less numerous vessels with little presence of

tilos, which when combined become undesirable for cooperage, which may have led to the disposal of this wood. The principal component analysis showed that the total lignin content and soluble and basic wood density *E. cloeziana* were not representative, which may justify the disposal of this species for use in cooperage. The physicochemical and anatomical measurements of species of eucalyptus woods revealed that *E. citriodora*, *E. maculata*, *E. microcorys*, *E. paniculata*, *E. pellita*, *E. phaeotricha*, *E. pilularis*, *E. pyrocarpa*, *E. resinifera*, *E. saligna*, *E. tereticornis* and *E. torelliana* have suitable characteristics for use in cooperage, however you must associate this data to the beverage to select the best species.

Keywords: *Eucalyptus*; Cooperage; Principal components; Storage

4.1 Introdução

A qualidade de bebidas alcoólicas é julgada por suas propriedades sensoriais e olfativas, bem como a cor. Algumas características sensoriais podem ser adquiridas durante o processo de produção (matéria-prima utilizada, condução do processo fermentativo e da destilação), no entanto, as características mais relevantes são obtidas somente na etapa de envelhecimento, pois a madeira pode influenciar positivamente as características da bebida (CASTRO, 2012; LEÃO, 2006).

No processo produtivo da cachaça, a etapa de envelhecimento é facultativa, não sendo realizada constantemente devido ao tempo demandado pelo processo e aos custos do armazenamento da bebida em barris. No entanto, esta é uma etapa indispensável para agregar qualidade e valor à bebida destilada (MIRANDA et al., 2008).

A madeira dos barris desempenha papel importante na qualidade do produto. De acordo com Sherev e Brink (1980), a madeira sofre degradação pela ação do álcool e da água ao longo do processo de armazenamento, pela hidrólise da lignina e da hemicelulose e os produtos dessa hidrólise são transferidos para o destilado. Desta forma, com o envelhecimento é possível corrigir alguns defeitos da fermentação e da destilação, melhorando as características sensoriais da bebida (MORI et al., 2003).

No meio florestal são conhecidas mais de 350.000 espécies de vegetais. Entretanto, a quantidade de espécies que reúne características necessárias para serem aproveitadas na tanoaria é muito pequena. Para que ser considerada ótima para o fabrico de barris uma madeira deverá apresentar uma considerável resistência, facilidade de corte e manuseio, porosidade, inocuidade aos materiais que nela serão depositados e ainda ser economicamente viável (BOZA;

OETTERER, 1999). A seleção de uma madeira para tanoaria é baseada em sua densidade, permeabilidade, presença de tiloses e na composição química, pois a variabilidade estrutural do lenho das árvores reflete na variação das suas propriedades físicas, químicas e mecânicas (RICHTER; BURGER, 1991).

O carvalho é a madeira tradicionalmente utilizada para a confecção de barris, pois transfere compostos de aroma e sabor que tornam a bebida mais palatável (ALCARDE, SOUZA; BELLUCO, 2010). Devido a dificuldade de aquisição de madeiras de lei no mercado nacional e ao alto custo de importação de carvalho, é importante buscar formas alternativas para o armazenamento de bebida destilada, agregando valor sensorial na bebida.

O Brasil, embora não tenha uma tradição com relação aos estudos sistemáticos na busca de madeiras para o envelhecimento de cachaça, vem nos últimos anos mostrando sinais de alteração deste quadro. Algumas pesquisas investigam madeiras que são utilizadas por pequenos produtores que fabricam seus produtos de maneira artesanal. Dentre a ampla gama de espécies florestais nacionais, algumas delas já foram estudadas quanto à possibilidade de substituir o carvalho na construção de barris para envelhecimento de aguardente e cachaça (DIAS, MAIA; NELSON, 1998; BOZA; OETTERER, 1999; CAMPOS et al., 2004; FARIA et al., 2003; MORI et al., 2003; ALCARDE, SOUZA; BELLUCO, 2010).

Estudos de envelhecimento de bebidas em barris de madeira brasileira comparada com o carvalho mostraram similaridades na composição físico-química das aguardentes envelhecidas. As aguardentes envelhecidas em madeira nacionais, como o ipê-roxo (*Tabebuia heptaphylla*), amendoim (*Pterogyne nitens*), cabreúva (*Mycrocarpus frondosus*), amburana (*Amburana cearensis*) e pereira (*Platycyamus regnelli*) foram as que propiciaram as melhores qualidades sensoriais à aguardente (ALCARDE; SOUZA; BELLUCO, 2010).

O gênero *Eucalyptus* tem-se destacado nos últimos anos pela grande diversidade de espécies botânicas e boa adaptação aos mais diferentes tipos de ambientes. Sua variabilidade genética elevada associada a práticas adequadas de manejo florestal proporciona o desenvolvimento de tecnologia silvicultural de florestas plantadas reconhecida no mundo todo, gerado espécies com propriedades físicas e químicas diversas, possibilitando que os eucaliptos sejam utilizados para as mais diversas finalidades, tais como movelaria e emprego em empresas de papel e celulose (SILVA, 2003).

Assim, torna-se necessário o estudo de espécies alternativas para a tanoaria, explorando as características tecnológicas das espécies madeiras nacionais e sua influência no produto final. A possibilidade de produção de barris com madeira de eucalipto para envelhecimento de bebidas pode caracterizar um novo marco para a industrialização deste tipo de madeira e uma nova fonte de matéria-prima para a confecção de barris, além da produção de bebidas diferenciadas.

Portanto, o presente estudo tem por objetivo avaliar a capacidade de 14 espécies do gênero *Eucalyptus* para a confecção de barris para o armazenamento de bebidas destiladas, baseado na correlação das propriedades físico-químicas e anatômicas das madeiras.

4.2. Material e métodos

Amostras de madeira provenientes de 14 espécies de eucalipto, cedidas pelo Laboratório de Propriedades Físicas e Processamento da Madeira do Departamento de Ciências Florestais da ESALQ/USP, foram avaliadas neste estudo.

As espécies de eucalipto estudadas foram: *E. citriodora*, *E. cloeziana*, *E. maculata*, *E. microcorys*, *E. paniculata*, *E. pellita*, *E. phaeotricha*, *E. urophylla*, *E. pilularis*, *E. pyrocarpa*, *E. resinífera*, *E. saligna*, *E. tereticornis* e *E. torelliana*.

As análises de caracterização da madeira foram realizadas com as amostras de eucalipto do início do experimento (tempo inicial, antes da confecção dos barris) e após 12 meses de armazenamento da aguardente nos barris, após os mesmos serem desmontados. O esquema de como foram realizadas as análises está apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Esquema global de análises realizadas

4.2.1 Densidade básica

A densidade básica foi determinada por meio do método do máximo teor de umidade, de acordo com Foelkel, Brasil e Barrichelo (1971), em cinco repetições.

$$D_B = \frac{P_S}{P_U - P_I}$$

Onde:

D_B = Densidade básica

P_S = Massa seca

P_U = Massa úmida

P_I = Massa submersa

4.2.2 Análises das características anatômicas das madeiras de eucalipto

As análises anatômicas foram realizadas no Laboratório de Anatomia, Identificação e Densitometria de Raios X em Madeira da ESALQ/USP.

4.2.2.1 Preparo das amostras para anatomia

Cinco amostras de madeira de cada espécie de eucalipto foram retiradas, em posições aleatórias, totalizando cinco corpos de prova de 2 x 2 cm. O amolecimento total dos corpos de prova foi realizado com aquecimento em mistura de água : glicerina na proporção de 1:2 (v/v).

4.2.2.2 Confecção das lâminas histológicas e frequência dos vasos

Os cortes histológicos para a obtenção das lâminas semi-permanentes foram realizados com o auxílio de um micrótomo de deslizamento, utilizando navalha de aço tipo C. A espessura de cada corte foi de 16 µm nas superfícies transversal e tangencial. Descrições anatômicas das lâminas em relação a número, tamanho e quantidade dos elementos celulares, porosidade e estruturas especiais foram realizadas, após coloração com safranina (INTERNATIONAL ASSOCIATION OF WOOD ANATOMISTS - IAWA, 1989). Foram coletadas seis imagens digitais da seção transversal e tangencial com o auxílio do programa de imagens *Bel View* por meio da equação:

$$\text{Frequência dos vasos: } (n^{\circ} \text{ de vasos} / \text{área de imagem}) \times 100$$

4.2.3 Composição química das madeiras

As análises químicas foram realizadas no Laboratório de Química, Celulose e Energia (LQCE) do Departamento de Ciências Florestais da ESALQ/USP.

Após o desmonte dos barris, foi feito um corte longitudinal nas aduelas, a fim de retirar a camada mais afetada pela tosta forte ao qual as madeiras foram submetidas para facilitar a moldagem no ato da confecção dos barris. Essa camada removida também foi submetida a análise química e será aqui mencionada como “interno”.

Amostras da madeira, após secagem em estufa à 30°C por 48 horas, foram moídas e recolhidas às frações retidas nas peneiras entre 45 mesh e 60 mesh. As amostras foram ensaiadas em triplicata.

4.2.3.1 Extrativos totais

Os extrativos totais foram determinados por meio de três extrações consecutivas utilizando como solvente uma mistura de álcool tolueno e álcool etílico (2:1), álcool etílico e água quente, respectivamente.

4.2.3.2 Lignina solúvel e insolúvel

Para a determinação do teor de lignina, foi realizada uma hidrólise ácida com ácido sulfúrico em duas etapas: uma primeira em baixa temperatura e alta concentração de ácido e a segunda etapa em alta temperatura e baixa concentração de ácido. O teor de lignina insolúvel foi obtido pela massa resultante e o teor de lignina solúvel foi obtido por leitura espectrofotométrica (TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI, 2007).

4.2.4 Análise estatística

Análise de variância (ANOVA) foi usada para verificar a diferença significativa entre as madeiras de eucalipto. O experimento contou com 4 repetições por tratamento, referentes as 14 madeiras. Com o auxílio do programa estatístico Statistica 12[®], foi aplicado análise de variância (ANOVA) e teste de médias de Tukey a 5% de significância.

A análise de componentes principais (ACP) foi usada para determinar as variáveis de maior influência na formação de cada componente que foi utilizado no estudo e observar se houve interação entre o grupo de amostras e as análises químicas realizadas. Para a descrição química, uma matriz foi construída com 14 observações representando as madeiras e 6 colunas correspondente as variáveis.

4.3 Resultados e discussão

Uma amostra de cada madeira foi analisada quanto as suas características anatômicas e composição química, antes de entrar em contato com a bebida e após 12 meses de armazenamento da aguardente (Figura 2).

Figura 2 – Etapa de desmonte dos barris e separação das aduelas Fonte: Arquivo pessoal

4.3.1 Densidade básica

Pela análise física das madeiras estudadas, como relação a densidade básica (quantidade de material lenhoso seco em um determinado volume verde), observa-se que as espécies que apresentaram maior densidade básica foram *E. citriodora*, *E. cloeziana*, *E. phaeotricha*, *E. pyrocarpa*, *E. resinífera*, *E. tereticornis* e *E. torelliana* (Tabela 1). Esses dados foram semelhantes àqueles encontrados por Mori et al. (2003) e Alves et al. (2012). Todas as demais espécies apresentaram uma densidade básica mediana, o que favorece melhores condições de se trabalhar a madeira para a tanoaria.

Tabela 1 – Características físicas observadas nas madeiras de *Eucalyptus*

Amostras	Densidade Básica (g/cm ³)	
	Antes	Depois
<i>E. citriodora</i>	0,730	0,726
<i>E. cloeziana</i>	0,880	0,883
<i>E. maculata</i>	0,662	0,666
<i>E. microcorys</i>	0,639	0,643
<i>E. paniculata</i>	0,655	0,651
<i>E. pellita</i>	0,604	0,600
<i>E. phaeotricha</i>	0,752	0,752
<i>E. pilularis</i>	0,617	0,614
<i>E. pyrocarpa</i>	0,751	0,750
<i>E. resinífera</i>	0,891	0,887
<i>E. saligna</i>	0,547	0,549
<i>E. tereticornis</i>	0,755	0,752
<i>E. torelliana</i>	0,765	0,763
<i>E. urophylla</i>	0,549	0,548

4.3.2 Características anatômicas

As características anatômicas (número de vasos/mm² e presença de obstruções dos vasos da madeira por tiloses) observadas a nível microscópico a partir das lâminas das diferentes madeiras de eucalipto estão apresentadas na Tabela 2. A maioria das espécies apresentou vasos pouco numerosos, exceto *E. citriodora*, *E. paniculata* e *E. phaeotricha*.

Tabela 2 – Características anatômicas observadas nas madeiras de *Eucalyptus*

Espécie	Número de vasos/mm²	Classificação	Presença de tiloses
<i>E. citriodora</i>	20,6	numerosos	Sim
<i>E. cloeziana</i>	15,8	pouco numerosos	Sim
<i>E. maculata</i>	7,6	pouco numerosos	Sim
<i>E. microcorys</i>	9	pouco numerosos	Sim
<i>E. paniculata</i>	27,4	numerosos	Sim
<i>E. pellita</i>	9	pouco numerosos	Sim
<i>E. phaeotricha</i>	33,7	numerosos	Sim
<i>E. pilularis</i>	9	pouco numerosos	Sim
<i>E. pyrocarpa</i>	8,2	pouco numerosos	Sim
<i>E. resinifera</i>	14,2	pouco numerosos	Sim
<i>E. saligna</i>	13,1	pouco numerosos	Sim
<i>E. tereticornis</i>	7,5	pouco numerosos	Sim
<i>E. torelliana</i>	9,8	pouco numerosos	Sim
<i>E. urophylla</i>	15,3	pouco numerosos	Sim

O número de vasos por mm² observado no plano transversal da madeira é um parâmetro relativo à permeabilidade. A quantidade pequena de vasos ou poros indica uma madeira menos permeável e, portanto, mais interessante para o armazenamento de bebidas, uma vez que permite uma maior interação da bebida com os constituintes químicos da madeira, e menores perdas do destilado ao longo do processo.

As madeiras *E. microcorys*, *E. maculata*, *E. paniculata*, *E. phaeotricha*, *E. tereticornis* e *E. pilularis* apresentaram vasos dispersos com alinhamento oblíquo presente somente em algumas áreas, isolados, raramente agrupados, com contorno circular e ovalado (Figura 3 e 4).

Figura 3 - Fotomicrografia da seção transversal das madeiras de *E. microcorys* (A e B), *E. maculata* (C e D) e *E. paniculata* (E e F). Figuras a esquerda são amostras antes do armazenamento da bebida e àquelas a direita refere-se a imagens das madeiras após o armazenamento

Figura 4 - Fotomicrografia da seção transversal das madeiras de *E. phaeotricha* (A e B), *E. tereticornis* (C e D) e *E. pilularis* (E e F). Figuras a esquerda são amostras antes do armazenamento da bebida e àquelas a direita refere-se a imagens das madeiras após o armazenamento

Os vasos da *E. pellita* estavam dispostos em cadeias oblíquas, alguns poucos dispersos e de contorno ovalado a circular (Figura 5A e B). Os vasos da *E. saligna* tendem a formar alinhamentos oblíquos, sendo alternados com vasos isolados com contorno oval e circular (Figura 5C e D). *E. cloeziana* é uma madeira

dura ao corte no plano transversal, com porosidade difusa, vasos em arranjo diagonal, solitários e, na maioria das vezes, obstruídos por tiloses(Figura 5E e F).

Figura 5 - Fotomicrografia da seção transversal das madeiras de *E. pellita* (A e B), *E. saligna* (C e D) e *E. cloeziana* (E e F). Figuras a esquerda são amostras antes do armazenamento da bebida e àquelas a direita refere-se a imagens das madeiras após o armazenamento

Semelhante a *E. cloeziana*, as espécies *E. resinifera* e *E. torelliana* possuem predominância de vasos solitários, com arranjo intermediário entre radial e diagonal, porosidade difusa não uniforme e contorno circular (Figura 6A - D).

Figura 6 - Fotomicrografia da seção transversal das madeiras de *E. resinifera* (A e B), *E. torelliana* (C e D) e *E. urophylla* (E e F). Figuras a esquerda são amostras antes do armazenamento da bebida e àquelas a direita refere-se a imagens das madeiras após o armazenamento

E. urophylla e *E. pyrocarpa* apresentaram porosidade difusa, com poros solitários e/ou múltiplos de dois ou mais elementos, com forma ovalada a circular, em arranjo oblíquo e radial e com presença de tiloses (Figura 6E e F; 7A e B). Nas amostras de *E. citriodora* identificou-se porosidade difusa, com vasos arranjados radial e diagonalmente, solitários e múltiplos, e, na maioria das vezes, obstruídos por tiloses (Figura 7C e D).

Devido intensa permeabilidade em consequência dos numerosos vasos e da redução da quantidade de tiloses após o fabrico, os barris confeccionados com as espécies *E. cloeziana* e *E. urophylla* apresentaram vazamento excessivo, levando ao descarte ainda no início do experimento.

Figura 7 - Fotomicrografia da seção transversal das madeiras de *E. pyrocarpa* (A e B) e *E. citriodora* (C e D). Figuras a esquerda são amostras antes do armazenamento da bebida e àquelas a direita refere-se a imagens das madeiras após o armazenamento

Tilos foram encontrados em todas as espécies, no entanto, houve uma visível redução na quantidade de tiloses nas espécies *E. pellita*, *E. cloeziana*, *E. citriodora*, *E. maculata* e *E. pyrocarpa* ao termino do experimento.

Tiloses são formadas por finas membranas que podem interromper o fluxo de líquidos entre os vasos, indicando a obstrução destes, o que faz com que a madeira apresente pouca permeabilidade a líquidos (MAINIERI; CHIMELO, 1989; MORI et al., 2003). Segundo Higuchi (1997), as tiloses são formadas durante a cernificação, transformação do alburno em cerne, etapa caracterizada pela morte do parênquima radial, consumo do amido, aumento de extrativos (polifenóis) e tilose devido à alteração da atividade fisiológica. A degradação da tilose em algumas espécies pode ser justificada pelo contato da bebida alcoólica com a madeira ao longo do armazenamento e/ou devido ao tratamento térmico que as madeiras receberam no processo de confecção.

4.3.3 Composição química

4.3.3.1 Extrativos totais

O valor de extrativos totais variou entre 20,18 e 36,33% (Tabela 3). De acordo com os resultados da composição química, as espécies *E. cloeziana*, *E. microcorys*, *E. paniculata* e *E. pilularis* não apresentaram diferença significativa antes e após o período de armazenamento da bebida.

Houve diferença significativa nos resultados das madeiras *E. citriodora*, *E. phaeotricha*, *E. resinifera*, *E. saligna*, *E. tereticornis*, *E. torelliana* e *E. urophylla* quando comparado as amostras antes e após o armazenamento, sendo que *E. torelliana* foi a única cujo maior teor de extrativos totais foi detectado antes do armazenamento. Tal situação pode ser justificada com o fato de que os extrativos presentes na madeira poderem ser incorporados à bebida e/ou degradados a outros compostos, haja vista que a cachaça armazenada no barril confeccionado com *E. torelliana* apresentou o quarto maior teor de extrato seco (5,05 g.L⁻¹) e 48,62 mg CFT.100mL⁻¹ (Capítulo III).

Tabela 3 - Resultados das determinações de extrativos totais (%) das madeiras de eucalipto

Amostras	Extrativos totais (%)		
	Antes	Depois	Interno
<i>E. citriodora</i>	24,38 defB	26,25 bcB	29,52 cdeA
<i>E. cloeziana</i>	24,77 defA	25,03 cdA	24,17 hA
<i>E. maculata</i>	28,49 abcB	31,17 aA	32,41 bcA
<i>E. microcorys</i>	25,88 cdeA	25,19 cdA	25,41 fghA
<i>E. paniculata</i>	26,33 abcdA	24,92 cdA	24,08 hA
<i>E. pellita</i>	29,62 abB	32,71 aA	34,86 abA
<i>E. phaeotricha</i>	26,61 abcdAB	25,04 cdB	28,72 defA
<i>E. pilularis</i>	24,79 defA	24,56 cdA	25,12 fghA
<i>E. pyrocarpa</i>	22,38 efgB	25,96 bcA	28,35 efA
<i>E. resinifera</i>	20,41 gB	20,18 eB	24,37 ghA
<i>E. saligna</i>	26,11 bcdC	29,13 abB	32,37 bcdA
<i>E. tereticornis</i>	29,94 aB	31,62 aB	36,33 aA
<i>E. torelliana</i>	29,06 abcA	21,82 deC	25,94 efghB
<i>E. urophylla</i>	21,81 fgB	24,00 cdB	27,99 efgA

*Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si na coluna e médias seguidas pela mesma maiúscula não diferem estatisticamente entre si na linha pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade

A redução de extrativos na madeira deve-se a volatilização de algumas classes de compostos e a degradação térmica de outros. A quantidade de extrativos da madeira influencia a cor, o aroma e sabor da aguardente envelhecida, assim, madeiras com alto teor de extrativos permitem uma maior interação (MORI et al., 2003; LEÃO, 2006). A constituição química das madeiras de angiospermas dicotiledôneas apresenta em torno de 1 – 10% de extrativos (LEWIN; GOLDSTEIN, 1991).

4.3.3.2 Lignina

A lignina solúvel variou de 1,9 a 4,05%, a residual entre 2,8 e 13,12% e a lignina total de 23,9 a 39,18%. Segundo Lewin e Goldstein (1991), a constituição química das madeiras de angiospermas pode apresentar em torno de 18 – 25% de lignina total.

O teor de lignina residual das madeiras *E. citriodora*, *E. maculata*, *E. phaeotricha*, *E. pilularis*, *E. pyrocarpa*, *E. resinifera*, *E. saligna*, *E. tereticornis* e *E. torelliana* não variou significativamente após um ano de armazenamento (Tabela 4).

Tabela 4 - Teor de lignina residual (%) das madeiras de eucalipto antes e após um ano de armazenamento

Amostras	Lignina residual (%)		
	Antes	Depois	Interno
<i>E. citriodora</i>	5,39 deA	6,76 bcdefA	7,86 bcdeA
<i>E. cloeziana</i>	10,03 abB	10,26 abcAB	13,12 aA
<i>E. maculata</i>	5,88 cdeA	3,62 fA	4,03 eA
<i>E. microcorys</i>	13,06 aA	6,25 cdefB	4,08 deB
<i>E. paniculata</i>	2,83 eB	4,87 efAB	5,98 cdeA
<i>E. pellita</i>	7,23 bcdA	5,77 defAB	4,12 deB
<i>E. phaeotricha</i>	10,01 abcA	12,03 aA	10,49 abA
<i>E. pilularis</i>	5,44 deA	6,78 bcdefA	7,88 bcdeA
<i>E. pyrocarpa</i>	10,04 abA	9,49 abcdA	8,19 bcdA
<i>E. resinífera</i>	7,84 bcdA	10,45 abA	8,68 bcA
<i>E. saligna</i>	7,92 bcdA	5,82 defA	6,12 cdeA
<i>E. tereticornis</i>	7,78 bcdA	8,69 abcdeA	5,99 cdeA
<i>E. torelliana</i>	5,67 deA	3,35 fA	5,81 cdeA
<i>E. urophylla</i>	7,61 bcdB	10,88 abA	9,64 abcAB

*Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si na coluna e médias seguidas pela mesma maiúscula não diferem estatisticamente entre si na linha pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade

O teor de lignina solúvel permaneceu constante nas espécies *E. citriodora*, *E. cloeziana*, *E. maculata*, *E. pellita*, *E. phaeotricha*, *E. pilularis*, *E. pyrocarpa* e *E. tereticornis* a 5% de probabilidade (Tabela 5). As madeiras *E. cloeziana*, *E. microcorys*, *E. paniculata* e *E. pilularis* não tiveram seu teor de lignina afetado significativamente ao longo do armazenamento (Tabela 6).

Tabela 5 - Teor de lignina solúvel (%) das madeiras de eucalipto antes e após um ano de armazenamento

Amostras	Lignina Solúvel (%)		
	Antes	Depois	Interno
<i>E. citriodora</i>	3,98 aA	3,58 abcA	3,46 abcA
<i>E. cloeziana</i>	3,52 abcdA	3,44 abcA	3,30 abcA
<i>E. maculata</i>	2,71 cdeA	2,39 deA	2,62 cdA
<i>E. microcorys</i>	2,75 cdeB	3,86 abA	3,48 abcA
<i>E. paniculata</i>	2,94 bcdeB	4,05 abA	3,83 abA
<i>E. pellita</i>	1,96 eA	1,90 eA	2,25 dA
<i>E. phaeotricha</i>	3,41 abcdA	3,21 bcdA	3,86 aA
<i>E. pilularis</i>	3,92 abA	4,00 abA	3,89 aA
<i>E. pyrocarpa</i>	2,69 deA	3,22 bcdA	3,23 abcdA
<i>E. resinifera</i>	3,48 abcdAB	3,88 abA	2,83 cdB
<i>E. saligna</i>	3,00 abcA	3,08 bcdAB	2,95 abcdB
<i>E. tereticornis</i>	2,69 deA	2,61 cdeA	2,84 bcdA
<i>E. torelliana</i>	4,01 aAB	4,34 aA	3,54 abcB
<i>E. urophylla</i>	3,79 abA	3,11 bcdAB	2,95 abcdB

*Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si na coluna e médias seguidas pela mesma maiúscula não diferem estatisticamente entre si na linha pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade

As madeiras *E. citriodora*, *E. maculata*, *E. pellita*, *E. phaeotricha*, *E. pyrocarpa* e *E. tereticornis* apresentaram aumento da lignina total e variação não significativa no teor de lignina solúvel. Algumas pesquisas mostram que tal fato pode ocorrer devido a alta resistência à degradação térmica das ligninas e a degradação dos outros constituintes, como hemiceluloses e alguns extrativos (ESTEVES e PEREIRA, 2009; SEVERO et al., 2012; YILDIZ et al., 2006; TUMEN et al., 2010). Todas as madeiras foram submetidas ao processo de tosta forte para facilitar a moldagem dos barris e tal procedimento pode atingir temperatura de 280°C.

Tabela 6 - Teor de lignina total (%) das madeiras de eucalipto antes e após um ano de armazenamento

Amostras	Lignina Total (%)		
	Antes	Depois	Interno
<i>E. citriodora</i>	28,37 cdB	29,84 bcB	32,99 cdeA
<i>E. cloeziana</i>	28,29 cdA	28,48 cdA	27,48 hiA
<i>E. maculata</i>	31,20 abcB	33,56 aAB	35,04 bcdA
<i>E. microcorys</i>	28,64 cdA	29,05 bcdA	28,90 ghiA
<i>E. paniculata</i>	29,27 bcA	28,97 bcdA	27,91 hiA
<i>E. pellita</i>	31,58 abcB	34,61 aA	37,12 abA
<i>E. phaeotricha</i>	30,03 abcB	28,25 cdB	32,59 cdefA
<i>E. pilularis</i>	28,71 cdA	28,56 bcdA	29,02 fghiA
<i>E. pyrocarpa</i>	25,08 deB	29,18 bcdA	31,58 defgA
<i>E. resinífera</i>	23,90 eB	24,07 eB	27,20 iA
<i>E. saligna</i>	29,81 abcB	32,21 abB	35,33 bcA
<i>E. tereticornis</i>	32,64 abB	34,23 aB	39,18 aA
<i>E. torelliana</i>	33,08 aA	26,17 deC	29,48 efghiB
<i>E. urophylla</i>	25,60 deB	27,11 cdeB	30,95 efghA

*Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si na coluna e médias seguidas pela mesma maiúscula não diferem estatisticamente entre si na linha pelo teste de Tukey à 5% de probabilidade

A lignina, polímero constituído de unidades fenilpropano, é uma macromolécula de grande importância para a qualidade da bebida. Os compostos derivados da degradação da lignina são a vanilina, o siringaldeído, coniferaldeído e p-hidroxibenzaldeído responsáveis pelo aroma e sabor característicos das bebidas alcoólicas envelhecidas (DIAS, 1997; PIGGOTT; SHARP; DUNCAN, 1989). Tais compostos foram encontrados nas amostras de cachaça analisadas, conforme dados expostos no Capítulo 5.

4.3.4 Correlação entre as características anatômica, física e química da madeira

As amostras de madeira de eucalipto antes e após o armazenamento da cachaça foram submetidas à análise multivariada. Dentre as características mais relevantes da madeira, destacam-se a sua anatomia, a densidade e a composição química. O conhecimento dessas propriedades possibilita a classificação e o agrupamento das espécies pela aplicação da análise multivariada, permitindo a preconização dos usos da madeira.

Os resultados das análises das características anatômica, física e química da madeira evidenciaram variações significativas, demonstrando sua eficácia na diferenciação das 14 espécies de eucalipto.

A análise dos componentes principais (CP) das características das 14 espécies de eucalipto antes e após o armazenamento da cachaça indica que 2 componentes explicam 61,66% da variabilidade, sendo que o CP 1 é responsável por 43,31% e o CP 2 possui uma explicação de 18,35% (Tabela 7).

Tabela 7 - Contribuição das variáveis das características das 14 espécies de eucalipto

Variáveis	CP1	CP2
Densidade básica (g.cm ⁻³)	0,087	0,049
Frequência de vasos (vasos/mm ²)	0,078	0,976*
Extrativos totais (%)	-0,955*	-0,077
Lignina residual (%)	0,199	0,070
Lignina solúvel (%)	0,253	0,198
Lignina total (%)	-0,978*	-0,051

* Variáveis com contribuição significativa nos fatores

Os conjuntos de dados obtidos foram avaliados individualmente e o CP 1 foi o mais importante para o estudo, sendo que as variáveis que mais contribuíram foram extrativos totais e lignina total. O CP 2 é explicado por apenas uma variável, a frequência de vasos.

Sete grupos foram formados da seguinte maneira: o primeiro, pelas madeiras *E. paniculata* (depois do armazenamento), *E. phaeotricha* (antes do armazenamento) e *E. citriodora* (antes); o segundo apenas pela espécie *E. phaeotricha* (depois); o terceiro pelas madeiras *E. paniculata* (antes), *E. torelliana* (antes) e *E. citriodora* (depois); o quarto grupo é composto pelas amostras *E. pellita* (depois), *E. tereticornis* (depois), *E. maculata* (depois) e *E. saligna* (depois); o quinto grupo é composto apenas pela espécie *E. pellita* (antes); o sexto pelas madeiras *E. microcorys* (antes) e *E. pyrocarpa* (antes); e o sétimo grupo é integrado pelas espécies *E. maculata* (antes), *E. tereticornis* (antes), *E. pyrocarpa* (depois), *E.*

urophylla (depois), *E. saligna* (antes), *E. microcorys* (depois), *E. torelliana* (depois), *E. pilularis* (antes e depois), *E. cloeziana* (antes e depois), *E. urophylla* (antes) e *E. resinifera* (antes e depois) (Figura 8).

Figura 8 - Análise de Componentes Principais com a indicação dos grupos de espécies constituídos pelas características anatômicas, físicas e químicas das 14 espécies de eucalipto A: antes do armazenamento da cachaça; B: depois do armazenamento da cachaça

No gráfico da distribuição da nuvem de variáveis é possível perceber que os componentes principais 1 e 2 contêm valores negativos e positivos (Figura 9). As variáveis que apresentaram maiores níveis de influência nas características das madeiras para o armazenamento de cachaça foram extrativos totais e lignina total, pois estas estão mais próximas do círculo unitário. Isso mostra que estas possuem uma maior contribuição, em relação àquelas que estão mais afastadas.

Figura 9 - Gráfico da distribuição da nuvem de variáveis, no círculo de correlações

I – IV: quadrantes; ET: extrativos totais; LT: lignina total; Vasos: frequência de vasos; LS: lignina solúvel; DB: densidade básica; LR: lignina residual.

Ao estudar madeiras nativas para o armazenamento de aguardente, Mori et al. (2003) afirmaram que as espécies de eucalipto analisadas apresentaram teor de lignina semelhante ao carvalho e teor de extrativos superior ao *Quercus* sp.

Ao associar as os grupos da análise de componentes principais (Figura 8) e as variáveis distribuídas no círculo de correlações (Figura 9), é possível identificar quais variáveis estão relacionadas com as espécies estudadas. Os grupos e/ou parte do grupo localizados no quadrante I sofreram maior influência da lignina residual, pelo fato de estarem localizados no mesmo quadrante que estas variáveis. As madeiras localizadas no quadrante II não sofreram influência de nenhuma variável, fato que acarretou em sua pouca representatividade na análise multivariada. As espécies compreendidas no quadrante III possuem influência do extrativo total e lignina total, enquanto que àquelas incluídas no quadrante IV foram influenciadas pela densidade básica, frequência de vasos e lignina solúvel.

Para a tanoaria é importante que a madeira apresente quantidade adequada de compostos extraíveis, que se originam de componentes estruturais celulares, como por exemplo, da fração lignina (MAGA, 1989). Portanto, todas as espécies de eucaliptos estudadas que apresentaram influencia direta do teor de lignina podem apresentar potencial para o uso na tanoaria, pois segundo Singleton (1995) o aroma

e sabor de destilados envelhecidos possuem estreita relação com a lignina da madeira.

4.4 Conclusão

Não houve variação anatômica nas 14 espécies estudadas após um ano de armazenamento da cachaça, apenas redução da quantidade de tiloses nas espécies *E. pellita*, *E. cloeziana*, *E. citriodora*, *E. maculata* e *E. pyrocarpa*. A espécie *E. urophylla* apresenta duas características peculiares, baixa densidade básica e vasos pouco numerosos com pouca presença de tilos, que quando associadas se tornam indesejáveis para a tanoaria, fato que pode ter levado ao descarte desta madeira, como apresentado no Capítulo 2.

Os resultados do presente trabalho permitem concluir que o teste estatístico da Análise de Componentes Principais (multivariada) foi eficiente na investigação do descarte de madeiras como *E. cloeziana*, que não apresentou influencia de variáveis importantes como lignina total e/ou solúvel e densidade básica.

As determinações físico-químicas e anatômicas das espécies de eucalipto revelaram que as madeiras *E. citriodora*, *E. maculata*, *E. microcorys*, *E. paniculata*, *E. pellita*, *E. phaeotricha*, *E. pilularis*, *E. pyrocarpa*, *E. resinífera*, *E. saligna*, *E. tereticornis* e *E. torelliana* possuem características adequadas para o uso na tanoaria, no entanto é necessário associar tais dados aos da bebida para selecionar as melhores espécies.

Referências

ALCARDE, A. R.; SOUZA, P. A.; BELLUCO, A. E. S. Aspectos da composição química e aceitação sensorial da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de diferentes madeiras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.30, p.226-232, maio,2010.

ALVES, R. C.; OLIVEIRA, J. T. S.; MOTTA, J. P.; PAES, J. B. Caracterização anatômica macroscópica de madeiras folhosas comercializadas no estado do Espírito Santo. **Floresta e Ambiente**. Rio de Janeiro, v. 19, n. 3, p. 352 – 361, jul./set., 2012.

BOZA, Y.; OETTERER, M. Envelhecimento de aguardente. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v.33, n.1, p.8-15, jan/jun., 1999.

BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. **Anatomia da madeira**. São Paulo: Nobel, 1991.98p.

CASTRO, J. P. **Análises química e física de madeiras amazônicas visando o armazenamento de bebidas destiladas**. 2012. 84p.Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

CAMPOS, J. O. S.; AQUINO, F. W. B.; NASCIMENTO, R. F.; COSTA, J. G. M; KEUKELEIRE, D. D.; CASIMIRO, A. R. S. Influence and effect of thermal treatment in elaboration of regional wood extracts for cachaça. **Journal of Food Composition and Analysis**, Grangues, v. 17, p. 179 – 185, jul.,2004.

DIAS, S. M. B. C. **Efeito de diferentes tipos de madeira sobre a composição química da aguardente de cana envelhecida**. 1997. 110p. Belo Horizonte. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, 1997.

DIAS, S.; MAIA, A.; NELSON, D. Efeito de diferentes madeiras sobre a composição de aguardente de cana envelhecida. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, n. 3, maio,1998.

ESTEVES, B.; PEREIRA, H. M. Wood modification by heat treatment: a review. **Bioresources**, Carolina do Norte, v.4,n.1, p.370-404, abr., 2009.

FARIA, J. B.; CARDELLO, M. A. B.; BOSCOLO, M.; ISIQUE, W. D.; ODELLO, L. Evaluation of Brazilian Woods as an alternative to oak for oak for cachaça aging. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 218, p. 83 – 87, abr., 2003.

FOELKEL, C.E.B.; BRASIL, M.A. M.; BARRICHELO, L.E. G. Métodos paraderminação da densidade básica de cavacos para coníferas e folhosas. **IPEF**, Piracicaba, v. 2/3,p. 65-74, jun., 1971.

HIGUCHI, T. **Biochemistry and molecular biology of wood**. Berlin: Springer, 1997. 362p.

INTERNATIONAL ASSOCIATION OF WOOD ANATOMISTS – IAWA. IAWA list of microscopic features for hardwood identification. **IAWA Bulletin**, Holanda, v. 10, n. 3, p. 221-332, 1989.

LEÃO, M. M. **Influência do termotratamento 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**. 2006. 85 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2006.

LEWIN, M.; GOLDSTEIN, I. S. **Wood structure and composition**. New York: Marcel Decker, 1991. 167p.

MAGA, J. A. The contribution of wood to the flavor of alcoholic beverages. **Food Reviews International**, Londres, v. 5, n. 1, p. 39 – 99, jan.,1989.

MAINIERI, C.; CHIMELO, J. P. **Fichas de características das madeiras brasileiras**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas. 1989. 420 p.

MENDES, L. M.; MORI, F. A.; TRUGILHO, P. F. Potencial da madeira de agregar valor à cachaça de alambique. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 23, n. 213, p. 52 – 58, jan., 2002.

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

MORI, F. A.; MENDES, L. M.; TRUGILHO, P. F.; CARDOSO, M. G. Utilização de eucaliptos e de madeiras nativas no armazenamento de aguardente de cana-de-açúcar. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, p. 396-400, jan., 2003.

PIGGOTT, J. R. C.; SHARP, R. C.; DUNCAN, R. E. B. **The Science and Technology of Whiskies**. New York: Longman Scientific & Technical, 1989. 410 p.

SHEREV, R. N.; BRINK, J. A. Indústria de fermentação. In: SHEREV, R. N. (Ed.). **Indústrias de processos químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980. p. 469 – 495.

SEVERO, E. T. D.; CALONEGO, F. W.; SANSÍGOLO, C. A. Physical and chemical changes in juvenile and mature woods of *Pinus elliotii* var. *elliottii* by thermal modification. **European Journal of Wood Production**, Berlin, v. 70, n. 5, p. 741-747, dez., 2012.

SINGLETON, V. L. Maturation of wines and spirits: comparisons, facts and hypotheses. **American Journal of Enology Viticulture**, Berlin, v. 46, p. 98 – 115, mar., 1995.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. Preparation of wood for chemical analysis. In: _____. **Test methods**. Atlanta, 2007. 376p.

TUMEN, I.; AYDEMIR, D.; GUNDUZ, G.; UNER, B.; CETIN, H. Changes in the chemical structure of thermally treated wood. **Bioresources**, Holanda, v. 5, n. 3, p. 1936-1944, dez., 2010.

YILDIZ, S.; GEZER, E. D.; YILDIZ, Y. C. Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat. **Building and Environment**, New York, v. 41, n. 12, p. 1762-1766, 2006.

5 CORRELAÇÃO ENTRE A ACEITAÇÃO SENSORIAL E A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CACHAÇA ARMAZENADA EM BARRIS DE *EUCALYPTUS*

Resumo

Doze amostras de cachaça foram armazenadas em barris de eucaliptos durante um ano. A correlação entre a composição química, obtida por análise cromatográfica, e o teste de aceitação sensorial foi obtida utilizando Análise de Componentes Principais (ACP). A análise destes dados mostra que existe correlação entre o teste sensorial de aceitação e a caracterização cromatográfica das amostras de cachaça. A cachaça armazenada em barris de *E. maculata* e *E. phaeotricha* tiveram maiores médias de aceitação dentre os quatro atributos avaliados e as variáveis acetaldeído, acetato de etila, 2-butanol, 1-butanol, ácido gálico, furfural e ácido vanílico foram as que mais influenciaram em suas características. De acordo com a análise de agrupamento, as variáveis com maior influência na aceitação das bebidas foram o ácido vanílico, 5-hidroximetilfurfural, sinapaldeído, coniferaldeído, ácido acético, ácido gálico, 1-propanol, isoamílico, 1-butanol, 2-butanol, iso butanol, acetato de etila e acetaldeído.

Palavras-chave: Análise de componentes principais; Cachaça envelhecida; Análise cromatográfica

Abstract

For carrying out the correlation between the chemical composition obtained by chromatographic analysis and sensory acceptance testing, 12 samples of cachaça aged for a year in eucalyptus casks were subjected to statistical tests using chemometric tools Principal Components Analysis (PCA). The data demonstrate that there is a correlation between sensory acceptance testing and the chromatographic characterization of the samples aged spirits eucalyptus casks. Those aged in casks *E. maculata* and *E. phaeotricha* had higher average acceptance among the four tried attributes and variables acetaldehyde, ethyl acetate, 2-butanol, 1-butanol, gallic acid, furfural and vanillic acid were the most they influenced in their characteristics. According to the cluster analysis, the variables with the greatest influence acceptance of the beverage were vanillic acid, 5-hydroxymethylfurfural, sinapaldehyde, coniferaldehyde, acetic acid, gallic acid, 1-propanol, isoamyl, 1-butanol, 2-butanol, iso butanol, ethyl acetate and acetaldehyde.

Keywords: Principal component analysis; Aged Cachaça; Chromatographic analysis

5.1 Introdução

A qualidade da cachaça não é uma variável mensurável com base em um simples conceito, mas obtida a partir das variáveis observadas. A verdade, a qualidade de uma bebida pode ser pautada em um conjunto de características que diferenciam as unidades individuais de um produto e que tem importância na determinação do seu grau de aceitabilidade pelo consumidor. Entretanto, sob o

aspecto operacional e em sentido amplo, a qualidade consiste em um grupo de especificações dentro de determinados limites ou tolerâncias que devem ser atingidos (CHAVES; PÓVOA, 1992).

O maior desafio para o tecnologista de bebidas é a definição da composição química do produto final, pois o conhecimento das substâncias responsáveis pelo flavor e por outras características das bebidas está intimamente relacionado à aceitação e qualidade do produto (BOZA; HORII, 1998).

Alguns fatores são relevantes no processo de envelhecimento ou armazenamento, tais como a espécie e composição química da madeira, o tamanho e histórico dos barris, as condições ambientais e o tempo de estocagem (NISHIMURA; MATSUYAMA, 1989; PHILP, 1989; CANTAGREL, 1993; CARDOSO, 2013; BOZA; HORII, 1998).

A análise exploratória para identificar uma possível correlação entre os compostos voláteis e/ou de maturação oriundos ou não da madeira e a características sensoriais de uma bebida é usada para se tentar detectar padrões de associação no conjunto de dados. A partir deles é possível estabelecer relações entre o produto e as variáveis, descobrir objetos anômalos ou agrupar variáveis (BARROS NETO, SCARMINIO; BRUNS, 2006). Entre os métodos mais usados para análise exploratória estão a Análise de Componentes Principais (ACP), a partir da qual é possível abordar diferentes aspectos, como a seleção e a interpretação das componentes investigadas, determina as variáveis de maior influência na formação de cada componente, que serão utilizadas para estudos futuros.

O objetivo deste capítulo foi utilizar ferramentas quimiométricas para investigar a correlação entre os resultados de avaliação sensorial de aceitação e de composição química de amostras de cachaças envelhecidas em barris confeccionados com espécies de *Eucalyptus sp* distintas, durante doze meses.

5.2 Material e métodos

5.2.1 Congêneres voláteis por Cromatografia gasosa (GC-FID)

As análises foram realizadas por cromatografia gasosa (GC-FID) em cromatógrafo a gás Shimadzu modelo QP-2010 PLUS, com coluna Stabilwax-DA (Crossbond Carbowax polyethylene glycol, 30 m x 0,18 mm x 0,18 µm) e detector de ionização de chama (FID = Flame ionization detection). As temperaturas do detector

e do injetor foram fixadas em 250°C e o modo de injeção manual com divisão de fluxo (split) de 1:25 com um volume de injeção de 1,0 µL da amostra, em triplicata. O fluxo do gás de arraste na coluna (H₂) foi de 1,5 mL.min⁻¹ com fluxo total de 42 mL.min⁻¹ e pressão de 252,3 KPa. A programação da rampa de temperatura da coluna foi 40°C (isoterma de 4 min), elevando a temperatura até 120°C a uma taxa de 20°C.min⁻¹ (isoterma de 1 min) e aumento a 30°C.min⁻¹ até 180°C (isoterma de 4 min).

Para quantificar os compostos analíticos, utilizou-se os padrões internos acetaldeído, acetato de etila, metanol, n-propanol, isobutanol, n-butanol, iso-amílico e ácido acético, e n-butanol; todos de grau cromatográfico com pureza maior que 99%. A água utilizada foi destilada e purificada em sistema Milli-Q (Millipore). As curvas analíticas foram preparadas contendo cinco pontos, nas seguintes faixas de concentração: em mg/100 mL de álcool anidro : acetaldeído (5 a 25), acetato de etila (5 a 150), metanol (1 a 10), 2-butanol (0,5 a 12,5), 1-propanol (30 a 150), iso-butanol (2 a 20), 1-butanol (0,75 a 3,75), iso-amílico (50 a 300) e ácido acético (30 a 300) em meio hidroalcoólico (etanol 40% v/v), procurando-se reproduzir as condições da matriz analisada. Utilizou-se a regressão linear, plotando-se a relação área dos picos dos padrões/área do padrão interno versus concentração. Os coeficientes de correlação foram sempre bem próximos à unidade. As amostras e padrões foram previamente filtrados em filtros Millex – HV (Millipore) com membrana de PVDF (Fluoreto de Polivinilideno) de 13 mm de diâmetro e 0,45 µm de poro e injetados diretamente no cromatógrafo, em triplicata. Cada solução padrão foi inicialmente injetada de forma isolada, para identificação do tempo de retenção de cada composto.

5.2.2 Congêneres de maturação por Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

As análises foram realizadas em cromatógrafo Shimadzu, modelo LC-10AD, com duas bombas Shimadzu LC-20AD, degasser DGU-20 A3, detector UV-VIS Shimadzu SPD-20A, processador de dados CBM-20A, sistema de injeção automático SIL-10AF e forno de coluna CTO-20A. O método de cromatografia líquida empregado possui duas fases móveis compostas de água/ácido acético (98:2) e metanol/água/ácido acético (70:28:2), com fluxo total de 1,25 mL.min⁻¹ em

gradiente de eluição. O volume de injeção foi 20 μL . Foram utilizadas pré-coluna (Shimadzu VP-ODS, 1,0 cm x 4,6 μm) e coluna de fase reversa C-18, modelo Shim-pack VP-ODS, (25 cm x 4,6 mm x 5,0 μm) termostatizadas a 40°C (BORTOLETTO; ALCARDE, 2013).

A metodologia do padrão externo foi empregada para quantificação dos compostos analíticos. Soluções estoque de cada padrão analítico foram preparadas em 40% (v/v) de etanol, segundo as concentrações: 1000 mg.L^{-1} para ácido gálico, 5-hidroximetilfurfural, vanilina e ácido sirínico; 750 mg.L^{-1} para coniferaldeído; 500 mg.L^{-1} para sinapaldeído e 250 mg.L^{-1} para ácido vanílico, cumarina, guaiacol e siringaldeído. As curvas analíticas foram preparadas contendo o seguintes pontos de concentrações em mg.L^{-1} : ácido gálico (0,5 a 10); 5-hidroximetilfurfural, furfural, ácido sirínico, cumarina e guaiacol (0,5 a 15); furfural (0,5 a 15); ácido vanílico (0,5 a 20); vanilina (0,5 a 12,5); siringaldeído (0,5 a 20); coniferaldeído (0,5 a 20); e sinapaldeído (0,5 a 20). Os solventes empregados para fase móvel da cromatografia líquida e para a dissolução dos padrões analíticos foram metanol, ácido acético e etanol anidro em grau analítico HPLC, obtidos da Merck. A água utilizada como solvente da fase móvel foi proveniente de sistema de ultrapurificação Milli-Q.

As amostras e padrões foram previamente filtrados em filtros Millex – HV (Millipore) com membrana de PVDF de 13 mm de diâmetro e 0,45 μm de poro e injetados diretamente no cromatógrafo, em triplicata. Cada solução padrão foi inicialmente injetada de forma isolada, para identificação do tempo de retenção de cada composto.

5.2.3 Análise sensorial

Amostras da cachaça envelhecida por doze meses em barris confeccionados com diferentes espécies de eucalipto foram analisadas sensorialmente por teste afetivo de aceitação das amostras. Os testes foram realizados em sala com temperatura ambiente, com 60 provadores não treinados de ambos os sexos, maiores de 21 anos, recrutados no Campus “Luiz de Queiroz”. Para cada provador foram oferecidos 20 mL de cada amostra codificada.

Os testes foram realizados após o consentimento por escrito de todos os participantes e os procedimentos foram aprovados pelo Comitê de Ética em Pesquisa com seres humanos da ESALQ/USP.

As amostras foram apresentadas, de forma seqüencial em copos transparentes de vidro, codificados com algarismos de três dígitos; e analisadas em relação aos atributos impressão global, aroma, sabor e cor, mediante escala hedônica de nove pontos (STONE e SIDEL, 1993). Na ficha utilizada também foi avaliada a atitude de compra das amostras apresentadas.

5.2.4 Análise multivariada

Doze amostras de cachaça envelhecidas por doze meses em barris confeccionados com diferentes espécies de *Eucalyptus sp* foram avaliadas sensorial e quimicamente conforme as metodologias apresentadas.

A Análise de Componentes Principais (ACP) foi utilizada como análise exploratória dos dados. Uma matriz com doze linhas, relativas às amostras de cachaça e de 22 colunas, referentes às variáveis representadas pelas concentrações dos componentes químicos e o resultado da avaliação sensorial foi utilizada para análise multivariada com o auxílio do programa estatístico Statistica 12[®].

5.3 Resultados e discussão

O dendograma considerando o método do vizinho mais próximo, como o algoritmo de agrupamento dos dados, e considerando a distância euclidiana como medida de dissimilaridade. O dendograma é formado com base nos pares de variáveis mais similares, ou seja, com a menor distância entre elas. A Figura 1 apresenta o dendograma obtido para as amostras das cachaças.

Ao traçar a “Linha de Fenon”, entre as distâncias, teremos quatro grupos distintos. O grupo 1 requer maior atenção, pois ele mostra as variáveis que estão diretamente relacionadas aos atributos sensoriais avaliados pelos provadores. Essas variáveis são: ácido vanílico, 5-hidroximetilfurfural, sinapaldeído, coniferaldeído, ácido acético, ácido gálico, 1-propanol, isoamílico, 1-butanol, 2-butanol, iso butanol, acetato de etila e acetaldeído.

Figura 1 - Dendrograma das variáveis de teste sensorial de aceitação e composição química das cachaças envelhecidas em barris de eucalipto utilizando o método de agrupamento baseado na menor distância euclidiana

A fim de verificar possíveis correlações entre o teste sensorial de aceitação e os componentes químicos das amostras, a análise de PCA foi aplicada. Na análise de PCA (dados autoescalados) verificou-se que quatro componentes principais (CP) foram necessários para explicar 74,55% da variabilidade dos dados, e ainda que a soma do percentual da variância explicada permaneceu em torno de 54% (CP1 + CP2) (Tabela 1).

Tabela 1 - Percentual da variância dos quatro componentes principais para composição química e teste de aceitação das cachaças envelhecidas em barris de eucalipto

Componente principal (CP)	% de variância no CP	%variância acumulada
CP1	28,45	28,45
CP2	26,18	54,63
CP3	12,34	66,97
CP4	7,59	74,55

A Tabela 2 possibilita uma melhor visualização das variáveis com maior significância em cada CP. Observa-se ainda que o CP1 é o mais importante para o estudo, pois é derivado do maior de variáveis e possui uma explicação de 28,45%, sendo que as variáveis que mais contribuíram são acetato de etila, metanol, 2-butanol, iso-butanol, 1-butanol, iso amílico, ácido acético, vanilina, siringaldeído, coniferaldeído, sinapaldeído e aroma.

Tabela 2 - Contribuição das variáveis nas características das 14 cachaças envelhecidas em barris de eucalipto

Variáveis	CP1	CP2	CP3	CP4
Acetaldeído	0,405	0,214	-0,582*	0,284
Acetato de etila	0,682*	0,178	-0,431	0,168
Metanol	-0,614*	0,032	-0,240	-0,601*
2-Butanol	0,885*	0,215	-0,016	0,072
1-Propanol	0,289	-0,713*	0,070	0,016
Iso-butanol	0,743*	-0,273	-0,301	-0,060
1-Butanol	0,967*	0,150	-0,010	-0,025
Iso amílico	0,791*	-0,308	-0,097	0,145
Ácido acético	0,600*	-0,155	0,502	-0,128
Ácido gálico	0,298	0,847*	-0,341	0,116
5-HMF1	0,473	-0,246	0,057	-0,581*
Furfural	0,019	0,199	-0,351	-0,613*
Ácido vanílico	0,129	0,181	0,277	0,423
Ácido siringico	-0,053	-0,213	-0,663*	0,282
Vanilina	-0,639*	0,137	0,457	0,006
Siringaldeído	-0,590*	0,215	0,442	0,159
Coniferaldeído	0,596*	-0,377	0,359	-0,047
Sinapaldeído	0,671*	-0,384	0,213	-0,284
Impressão global	0,531	0,731*	0,191	-0,260
Aroma	0,750*	0,309	0,311	-0,053
Sabor	0,156	0,790*	0,293	-0,197
Cor	0,320	0,003	0,659*	0,317

* Variáveis com contribuição significativa nos fatores

Os gráficos de escores (A) e de pesos (B) da análise de componentes principais (ACP) para dados de teste sensorial de aceitação e os componentes químicos das cachaças estão apresentados na Figura 2.

Figura 2 - Gráficos de escores (A) e de pesos da ACP para teste sensorial de aceitação e componentes químicos das amostras de cachaça envelhecida em barris de eucalipto

A análise do gráfico de escores sugere que ao agrupar as amostras, de acordo com a correlação entre as características sensoriais e a composição química que cada uma das espécies de eucalipto agregou às cachaças, obtém-se cinco grupos (Figura 2A). As amostras de cachaça armazenada nos barris de *E. maculata*

e *E. phaeotricha* constituem os dois grupos formados por unidades individuais. O grupo três é composto pelas espécies *E. saligna*, *E. tereticornis*, *E. paniculata*, *E. torelliana* e *E. microcorys*. O quarto grupo é formado pelas amostras *E. resinifera* e *E. citriodora* e as espécies *E. pyrocarpa*, *E. pellita* e *E. pilularis* integram o grupo cinco.

Na Figura 2 (A e B) as variáveis se agruparam em quadrantes e ao analisar os gráficos de forma associada percebemos que os atributos sensoriais empregados no teste de aceitação (impressão global, aroma, sabor e cor) das cachaças envelhecidas nos barris de *E. maculata* e *E. phaeotricha* foram diretamente influenciados pelos componentes acetaldeído, acetato de etila, 2-butanol, 1-butanol, ácido gálico, furfural e ácido vanílico, amostras estas que apresentaram as maiores médias no teste de aceitação. A maioria desses compostos são congêneres voláteis. Alguns autores acreditam que alguns desses compostos, quando presentes na medida correta, agregam odor frutal, podendo ser percebido nuances de uva e cereja (BURDOCK, 2002; JANZANTTI, 2004; FICAGNA, 2005).

Apesar da boa aceitação sensorial da cachaça envelhecida em barris de *E. maculata*, esta madeira não foi selecionada dentre àquelas com aptidão para a confecção de barris, baseado nos quesitos tempo de saturação, ausência de defeito e perda de massa, como pode ser visualizado no Capítulo 2.

O grupo 3 foi influenciado pelos compostos metanol, vanilina e siringaldeído. O grupo 4 sofreu influência apenas do composto ácido sirínico e a composição e aceitação das amostras do quinto grupo sofreu interferência de 1-propanol, isobutanol, iso amílico, ácido acético, 5-HMF, coniferaldeído e sinapaldeído.

Estes resultados expressam a existência de relação entre as características sensorial e os componentes químicos da bebida em estudo, o que difere dos dados apresentados por Boza e Horii (1998), que na tentativa de relacionar dados sensoriais com a composição da bebida revelaram uma baixa relação, atribuída ao pequeno número de compostos quantificados frente a um grande número de compostos voláteis desconhecidos e presentes em menores teores, porém importantes para a caracterização da cachaça. Janzantti (2004) estudando compostos voláteis e qualidade de sabor da cachaça relacionou dados sensoriais e instrumentais visando apontar os possíveis compostos voláteis que possam ser responsáveis pela qualidade da cachaça concluiu que as cachaças analisadas apresentaram perfis de voláteis e sensoriais bem distintos.

5.4 Conclusão

A análise multivariada permitiu identificar a existência de correlação entre o teste sensorial de aceitação e a caracterização cromatográfica das amostras de cachaça envelhecida em barris de eucalipto. As variáveis com maior influência na aceitação das bebidas foram ácido vanílico, 5-hidroximetilfurfural, sinapaldeído, coniferaldeído, ácido acético, ácido gálico, 1-propanol, isoamílico, 1-butanol, 2-butanol, iso butanol, acetato de etila e acetaldeído. Dentre as 12 amostras analisadas, àquelas envelhecidas em barris de *E. maculata* e *E. phaeotricha* tiveram maiores médias de aceitação dentre os quatro atributos julgados e as variáveis acetaldeído, acetato de etila, 2-butanol, 1-butanol, ácido gálico, furfural e ácido vanílico foram as que mais influenciaram em suas características.

Referências

- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Vinte e cinco anos de quimiometria no Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 6, p. 1401 – 1406, jan., 2006.
- BORTOLETTO, A. M.; ALCARDE, A. R. Congeners in sugar cane spirits aged in casks of different woods. **FoodChemistry**, New York, v. 139, p. 695, mar., 2013.
- BOZA, Y.; HORII, J. Influência da destilação sobre a composição e a qualidade sensorial da aguardente de cana de açúcar. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.18, n.4, p.391-396, out.-dez., 1998.
- BURDOCK, G. A. **Fenaroli's handbook off lavor ingredients**. 4ª ed. Boca Raton: CRC Press, 2002. 831 p.
- CANTAGREL, R. **Élaboration et connaissance dès spiritueux, recherche de la qualité, tradition et innovation**. Paris: BNIC, diffusion Tec et Doc Lavoisier, 1993. p. 330 – 338.
- CARDOSO, D. C. **Correlação entre a qualidade sensorial e a composição química da cachaça de alambique nova**. 2013. 184p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.
- CHAVES, J.B.P., PÓVOA, M.E.B. A qualidade da aguardente de cana-de-açúcar. In: MUTTON, M.J.R.; MUTTON, M.A. Ed. **Aguardente de cana. Produção e Qualidade**. Jaboticabal, FUNEP, 1992. 187p.
- FICAGNA, E. **Influência do tempo de maceração na composição química do fermentado e do destilado de pêssego [*Prunus persica* (L) Batsch], Cv. Chiripá**.

2005. 121p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

JANZANTTI, N. S. **Compostos voláteis e qualidade de sabor da Cachaça**. 2004. 179p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

MENDES, L. M.; MORI, F. A.; TRUGILHO, P. F. Potencial da madeira de agregar valor à cachaça de alambique. **Informativo Agropecuário**. Belo Horizonte, v. 30, p. 41 – 48, 2009.

NISHIMURA, K.; MATSUYAMA, R. Maturation and maturation chemistry. In: PIGGOTT, J. R. SHARP, R.; DUCAN, R. E. B. **The science and technology of whiskey**. New York: Longman Scientific and Technical, 1989. p. 235 – 263.

PHILP, J. M. Cask quality and warehouse conditions. In: PIGGOTT, J. R.; SHARP, R.; DUNCAN, R. E. B. **The science and technology of whiskies**. New York: Longman Scientific and Technical, 1989.p. 264 – 294.

STONE, H.; SIDEL, J. **Sensory Evaluation Practices**. 2ª ed. New York: Academic Press, 1993. 338p.

ZACARONI, L. M. **Compostos fenólicos e cumarinas: certificação de um método analítico para caracterização e quantificação em aguardentes de cana envelhecidas em barris de diferentes espécies de madeira**. 2009. 138p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

6 CONCLUSÕES

A madeira de eucalipto foi utilizada para confeccionar barris de 20 L visando o armazenamento de cachaça em recipientes de grandes capacidades.

Após doze meses de armazenamento, houve índice baixo de descarte das madeiras em relação à perda de teor alcoólico, com destaque para *E. citriodora* que apresentou a menor perda, com redução de 2,2%. A espécie *E. resinífera* chamou a atenção por ter sido responsável pela redução de 66% do teor de cobre da bebida.

Dentre as amostras analisadas, a cachaça armazenada em barris de *E. microcorys* apresentou menor taxa de acidez volátil, com 10,12 mg de AA.100mL⁻¹. A amostra armazenada em *E. phaeotricha* apresentou maior teor de CFT, com 88,32 mg.100mL⁻¹.

A análise de agrupamento demonstrou que não é necessária uma longa permanência da bebida destilada nos barris confeccionados de algumas espécies, para que a bebida adquirisse boas qualidades organolépticas, tais como cor, sabor e aroma. Dentre as espécies estudadas a *E. phaeotricha*, em 6 meses de armazenamento, agregou características superiores às das demais espécies.

Por meio da análise componente principal foi possível destacar que as variáveis que mais influenciaram as características das amostras foram teor alcoólico, cor, extrato seco, compostos fenólicos totais, ácido vanílico, 5-hidroximetilfurfural, sinapaldeído, coniferaldeído, ácido acético, ácido gálico, 1-propanol, isoamílico, 1-butanol, 2-butanol, iso butanol, acetato de etila e acetaldeído.

As madeiras do gênero *Eucalyptus sp* possuem boa aptidão para a tanoaria como alternativa para a substituição do carvalho e algumas madeiras nativas, com destaque para as espécies *E. citriodora*, *E. microcorys*, *E. phaeotricha*, *E. pilularis*, *E. pyrocarpa*, *E. resinífera*, *E. saligna*, *E. tereticornis*.

Em termos anatômicos e químicos da madeira, características físico-químicas e aceitação da bebida, a madeira *E. phaeotricha* foi superior às demais.

A escolha dentre as oito espécies estudadas para a confecção de barris de 20L para armazenar ou envelhecer cachaça por doze meses deve levar em consideração outros fatores como custo do metro cúbico, facilidade de aquisição.

Os resultados obtidos nesta pesquisa recomendam que ensaios específicos, sobre o comportamento da madeira, devem ser realizados com a madeira das espécies *E. citriodora*, *E. microcorys*, *E. phaeotricha*, *E. pilularis*, *E. pyrocarpa*, *E.*

resinífera, *E. saligna*, *E. tereticornis*, quando usada para confeccionar recipientes de capacidade diferente de 20 L.

ANEXOS

ANEXO 1 – Congêneres voláteis e de envelhecimento (mg.100mL⁻¹ de álcool anidro) e notas atribuídas pelos provadores no teste de aceitação

	Amostras	<i>E. citriodora</i>	<i>E. maculata</i>	<i>E. microcorys</i>	<i>E. paniculata</i>	<i>E. pellita</i>	<i>E. phaeotricha</i>	<i>E. pilularis</i>	<i>E. pyrocarpa</i>	<i>E. resinifera</i>	<i>E. saligna</i>	<i>E. tereticornis</i>	<i>E. torelliana</i>
Congêneres voláteis (mg/100mL de álcool anidro)	Acetaldeído	5,62	8,29	6,03	9,83	7,09	7,26	6,78	6,87	6,25	5,50	5,94	6,47
	Acet. de etila	10,38	11,51	11,12	10,85	10,34	11,35	10,67	11,70	9,93	10,30	9,78	10,51
	Metanol	2,34	0,84	2,24	1,89	1,23	2,20	2,40	1,45	1,99	2,17	1,70	1,47
	2-Butanol	0,59	1,40	0,64	0,59	0,51	0,62	0,56	0,66	0,55	0,50	0,51	0,54
	1-Propanol	21,68	22,80	22,65	21,13	22,40	20,22	23,62	22,74	22,00	21,75	22,26	21,63
	Iso-butanol	20,80	24,21	22,61	20,69	20,91	21,93	24,31	24,54	20,61	19,55	19,32	21,56
	1-Butanol	0,51	0,80	0,54	0,51	0,55	0,58	0,55	0,55	0,49	0,43	0,50	0,53
	Iso amílico	96,68	118,18	100,52	95,27	96,29	88,37	103,89	106,85	96,15	93,90	93,23	96,53
	Ác. acético	19,06	23,35	10,14	14,31	20,91	18,92	19,26	18,18	19,30	17,01	14,97	14,63
Cong. de envelhecimento (mg/L)	Ác. gálico	14,29	54,81	48,03	48,76	8,33	62,58	7,23	21,32	9,54	28,24	32,04	26,39
	5-HMF	4,17	4,11	2,59	0,91	1,33	1,21	3,48	1,72	1,84	1,98	1,61	2,37
	Furfural	7,64	7,09	6,78	8,00	4,18	9,51	10,79	6,81	7,53	7,25	5,92	7,04
	Ác. vanílico	1,64	2,46	1,70	1,59	1,27	2,11	1,37	2,78	2,93	2,73	1,57	1,87
	Ác. siringico	2,74	2,70	3,44	3,32	2,69	2,30	2,68	2,94	2,72	3,04	1,94	2,48
	Vanilina	0,63	0,53	0,66	0,59	0,62	0,70	0,77	0,65	0,76	1,11	0,85	0,58
	Siringald.	0,64	0,23	0,53	0,61	0,77	0,47	0,81	0,49	0,54	4,37	2,11	0,59
	Coniferald.	14,06	14,14	11,44	7,83	16,24	12,10	10,09	12,76	13,16	8,52	9,34	10,66
	Sinapald.	9,23	9,27	6,58	6,09	10,16	8,08	8,34	8,10	6,84	4,94	6,88	6,07
Teste de aceitação	Impressão global	6,9	7,6	6,9	6,6	6,5	7,7	6,8	6,8	6,7	6,9	7,0	7,1
	Aroma	6,9	8,0	7,0	6,5	7,4	7,7	6,9	6,9	6,9	7,1	6,5	6,8
	Sabor	6,6	7,4	6,6	6,4	6,4	7,3	5,9	5,4	6,2	6,8	7,2	6,7
	Cor	7,3	8,0	7,5	7,1	7,9	8,0	7,8	8,3	7,8	7,9	8,0	7,8