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

**Qualidade química e sensorial de cachaça envelhecida em barris de carvalho
de diferentes espécies e quantidades de uso**

Lethicia Suzigan Corniani

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

**Piracicaba
2017**

Lethicia Suzigan Corniani
Cientista de Alimentos

**Qualidade química e sensorial de cachaça envelhecida em barris de carvalho de
diferentes espécies e quantidades de uso**

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

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

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

Piracicaba
2017

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

Corniani, Lethicia Suzigan

Qualidade química e sensorial de cachaça envelhecida em barris de carvalho de diferentes espécies e quantidades de uso / Lethicia Suzigan Corniani. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2017.

91 p.

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

1. Cachaça 2. Envelhecimento 3. Composição Química 4. Carvalho Europeu 5. Carvalho Americano I. Título

**Dedico aos meus queridos pais, Luiz e Luzia;
e ao meu irmão Lucas.**

AGRADECIMENTOS

À minha família, especialmente aos meus pais, Luiz e Luzia, e ao meu irmão Lucas, por serem meu alicerce e minha inspiração em tudo, pelo incentivo, compreensão, apoio e amor incondicional.

Ao meu namorado Lucio, pela paciência, compreensão e companheirismo.

Ao professor André Ricardo Alcarde, pela oportunidade, confiança, apoio e orientação ao longo deste período.

Aos atuais e ex-alunos do Laboratório de Qualidade Química de Bebidas, Iara, Cintra, Cauré, Luís, Giovanni, Carol, Danyela, Thaís, Angélica, Flávia, Marina, Nicolas, Alice e Amanda pela amizade, por terem me ensinado e contribuído, de alguma forma, para a realização deste trabalho e de tantos outros; e em especial Aline e Ana Carolina que não mediram esforços em me ajudar sempre.

À República Forfé, minha segunda família, pelo dia-dia, conversas, conselhos, risadas, broncas e histórias vividas. Obrigada por todo o aprendizado de vida e por tantas coisas boas que passamos juntas, levarei sempre vocês no meu coração.

Aos meus amigos de Rio Preto, aos colegas de graduação (Moska, Projac e Karrim) e ao pessoal da Mastocasa, pela força, risadas e momentos de distração.

Ao Prof. Dr. Urgel de Almeida Lima, pela generosidade e por todos os ensinamentos.

Aos funcionários do Setor de Açúcar e Álcool, Rosemary, Silvino, Pedrinho, Luciana e Benedito por todo auxílio concedido.

Aos membros da banca examinadora pela contribuição.

Aos provadores da análise sensorial das cachaças.

À Universidade de São Paulo e à Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ), em especial ao Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição (LAN) pela infraestrutura disponibilizada e por todo auxílio como aluna de graduação e pós-graduação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pelo projeto auxílio concedido.

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1. INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVO	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1. Aguardente de Cana e Cachaça	15
3.2. Envelhecimento em barris de madeira	17
3.3. Espécies de carvalho	20
3.4. Constituintes da Madeira	23
3.5. Influência do tratamento térmico na madeira	28
3.6. Influência do número de usos do barril na capacidade de envelhecimento	31
4. METODOLOGIA	33
4.1. Local	33
4.2. Cachaça	33
4.3. Procedimento experimental	34
4.4. Análises Químicas	35
4.5. Condições cromatográficas	35
4.5.1. Cromatografia gasosa (GC- FID)	35
4.5.2. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)	36
4.6. Análise sensorial	38
4.6.1. Teste de ordenação-preferência	39
4.6.2. Teste hedônico de aceitação	39
4.6.3. Teste sensorial descritivo	40
4.7. Análise estatística dos resultados	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1. Análises Químicas	43
5.2. Análises cromatográficas	48
5.2.1. Compostos Voláteis	48
5.2.2. Compostos de Maturação	57
5.3. Análise sensorial	65
5.3.1. Teste de ordenação-preferência	65
5.3.2. Teste hedônico de aceitação	67
5.3.3. Teste sensorial descritivo	68

5.3.3.1. Grupo A.....	68
5.3.3.2. Grupo B.....	70
6. CONCLUSÃO.....	73
REFÊRENCIAS.....	75
APÊNDICES.....	87
ANEXOS	91

RESUMO

Qualidade química e sensorial de cachaça envelhecida em barris de carvalho de diferentes espécies e quantidades de uso

O objetivo deste trabalho foi comparar o processo de envelhecimento da cachaça em barris de carvalho de espécies e quantidade de usos diferentes. A cachaça foi envelhecida em barris de carvalho americano (*Quercus alba*) e carvalho europeu (*Quercus petraea*) de segundo uso, e em barris de extenso uso. A avaliação do processo de envelhecimento foi realizada pela análise dos parâmetros considerados como indicadores de qualidade de destilados, tais como a evolução da concentração de congêneres de maturação e de congêneres voláteis. Durante o envelhecimento amostras foram retiradas e analisadas em intervalo mensal durante 12 meses. Foram determinados os congêneres voláteis por CG (*cromatografia gasosa*): aldeído acético, acetato de etila, metanol, propanol, iso-butanol, n-butanol, sec-butanol, álcool isoamílico e ácido acético. Os congêneres de maturação, analisados por CLAE (*cromatografia líquida de alta eficiência*), foram: ácido gálico, furfural, 5-hidroximetilfurfural, coniferaldeído, sinapaldeído, vanilina, siringaldeído, ácido vanílico e ácido sirínico. Foram também determinadas as concentrações de compostos fenólicos totais e glicerol, a intensidade de cor e o teor alcoólico. Testes sensoriais comparativos foram realizados ao final do experimento. A origem da madeira utilizada na fabricação do barril (carvalho francês ou americano), a intensidade do tratamento térmico (queima média ou forte), assim como a quantidade de usos do barril ao longo dos meses tiveram influência direta no produto final. Os barris de segundo uso foram os que mais influenciaram nas concentrações de congêneres, principalmente quanto aos ésteres e furfural. Dentre os barris de segundo uso, a queima forte do carvalho europeu proporcionou maiores concentrações de congêneres. Os barris de extenso uso propiciaram menores concentrações dos compostos voláteis. A espécie e origem da madeira de carvalho, assim como a intensidade do tratamento térmico, influenciaram na modificação das concentrações dos congêneres de maturação, exceto no bloco guaiacil, no qual, as concentrações mantiveram-se semelhantes, inclusive na cachaça envelhecida em barris de extenso uso. Os efeitos sensoriais foram mais acentuados na cachaça envelhecida em barril novo de carvalho. Em cachaças envelhecidas em barris de carvalho de 2º uso e extenso uso, a menor percepção dos atributos dificultou a comparação e diferenciação de seus perfis determinados pela análise sensorial.

Palavras-chave: Cachaça; Envelhecimento; Composição química; Carvalho europeu; Carvalho americano

ABSTRACT

Chemical and sensorial quality of cachaça aged in oak barrels of different species and quantity of uses

The objective of this study is to compare the aging process of cachaça in oak barrels of different species, toasting and quantity of uses. *Cachaças* was aged in second use barrels of American (*Quercus alba*) and French oak (*Quercus petraea*) and compared with barrels of extensive use. The evaluation of the aging process was carried out with analysis of the parameters indicated as distillate quality, the evolution of the maturation congeners and the volatile congeners concentration. During aging, twelve samples were collected and analyzed monthly. The following volatile congeners were analyzed by GC (gas chromatography): acetic aldehyde, ethyl acetate, methanol, propanol, iso-butanol, n-butanol, sec-butanol, isoamyl alcohol and acetic acid. The maturation congeners analyzed by HPLC were gallic acid, furfural, 5-hydroxymethylfurfural, coniferaldehyde, synapaldehyde, vanillin, syringaldehyde, vanillic acid and syringic acid. Concentrations of total phenolic compounds and glycerol, color intensity and alcohol content were also measured. Comparative sensory tests were carried out at the end of the experiment. The origin of the woods used in the manufacture of the barrels (French and American oak), the intensity of the heat treatment (medium or strong toast) as well as the number uses of the barrel over the months had a direct influence on the final product. Second-use barrels provided a greater influence on concentration of congeners, mainly esters and furfural. Among the second-use barrels, the high toasted French oak barrel provided higher congeners concentration. The barrels of extensive use provided lower concentrations of the volatile compounds. The species and origin of the oak wood, as well as the intensity of the heat treatment influenced on the concentrations of maturation congener, except for the guaiacyl block, in which, concentrations remained similar, including *cachaças* aged in barrels of extensive use. The sensorial effects were more accentuated in *cachaça* aged in new oak barrels. In *cachaças* aged in oak barrels of second use and extensive use, the lower perception of attributes made it difficult to compare and differentiate their sensorial profiles.

Keywords: Cachaça; Aging; Chemical composition; French oak; American oak

1. INTRODUÇÃO

A aguardente de cana e a cachaça estão submetidas à legislação nacional (BRASIL, 2005a), de responsabilidade do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

De acordo com a legislação brasileira de Padrão de Identidade e Qualidade (PIQ), aguardente de cana é a bebida com graduação alcoólica entre 38 a 54% v/v a 20°C, obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar ou pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar. Cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38 a 48% v/v a 20°C, obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, com características sensoriais peculiares (BRASIL, 2005a).

O agronegócio da cachaça, apesar de apresentar altos índices de informalidade, desempenha um importante papel na estruturação de milhares de propriedades rurais em todo Brasil. Em função das limitações de recursos para investimento, ficam comprometidas as oportunidades de melhoria da qualidade do produto via processo de produção, fermentação e envelhecimento adequados, capazes de criar vantagens competitivas e internacionalização de um produto padronizado (SILVA et al, 2005).

Existe a necessidade do desenvolvimento da cadeia produtiva da cachaça como um todo, pois, apesar da importância econômica e tradição ligada à produção da aguardente de cana, esta não é tecnologicamente homogênea. A cachaça precisa atender padrões internacionais de qualidade para que seja aceita no mercado externo, gerando assim a abertura do mercado de exportação, que só será possível com o aprimoramento da qualidade e da padronização da cachaça, para isso, o controle da qualidade e a padronização são essenciais (MIRANDA et al., 2007)

Segundo o Sistema de Controle da Produção de Bebidas – SICOBE (BRASIL, 2015), no ano de 2015 foram produzidos 509 milhões de litros de aguardente. Por outro lado, de acordo com o Instituto Brasileiro da Cachaça – IBRAC (IBRAC, 2015) a produção anual de aguardente/cachaça no Brasil é de 1,2 bilhão de litros/ano. Desse total, 70% são representados pela aguardente ou cachaça industrial e 30% pela cachaça de alambique. Atualmente há cerca de 30 mil produtores de aguardente/cachaça no país, dos quais apenas 15% são registrados no MAPA, totalizando mais de cinco mil marcas e com faturamento aproximado de US\$ 600

milhões ao ano. O setor emprega 450 mil pessoas diretamente e, aproximadamente, 1,3 milhões indiretamente.

Segundo o MAPA as exportações de cachaça no ano de 2015 totalizaram, apenas, aproximadamente 13 milhão de litros, sendo cerca de 50% exportados a granel, sem valor agregado. A cachaça artesanal tem parcela mínima nesse volume exportado. Porém, em 2016 as exportações de Cachaça cresceram 4,62% em valor e 7,87% em volume, totalizando US\$ 13, 93 milhões e 8,3 milhões de litros (IBRAC, 2017). Sendo assim, um dos desafios do setor consiste em tornar a cachaça mais conhecida no mercado externo. Para tal, é necessário regularizar a produção informal, ampliar os investimentos com divulgação do produto, valorizando sua brasilidade. Observou-se nos últimos anos uma movimentação das grandes multinacionais de bebidas na aquisição de marcas (Sagatiba, pela Campari, em 2011; da Ypioca, pela Diageo, em 2012 e da Natique, pela Osborne, em 2013), que hoje já despontam como grandes líderes no mercado interno e externo, caracterizando assim o grande potencial de internacionalização da cachaça (CERVIERI, 2014).

A produção da cachaça envolve as etapas de obtenção do mosto, fermentação e destilação. Após esses processos, torna-se fundamental, porém não obrigatório, o envelhecimento da bebida, que é geralmente procedido em recipientes apropriados de madeira, onde reside por um período de tempo a fim de afinar seu perfil sensorial e melhorar sua qualidade (CARVALHO et al, 2006).

O conhecimento da composição química e da qualidade sensorial da bebida são fundamentais para o aprimoramento do controle de qualidade do processo de produção, tecnológico e de envelhecimento da aguardente de cana (ALCARDE, 2010a).

A aguardente de cana ou cachaça possui em sua composição, além de etanol e água, alguns compostos voláteis “não álcool”, pequenas quantidades de contaminantes orgânicos como o metanol, carbamato de etila, álcool sec-butílico, álcool n-butílico e contaminantes inorgânicos como o cobre, chumbo e arsênio (MAIA, 1994). Todos esses compostos possuem limites fixados pela Legislação Nacional de Padrão de Identidade e Qualidade (PIQ) (Tabela 1; Tabela 2).

Tabela 1 – Composição química e requisitos de qualidade da aguardente de cana-de-açúcar e da cachaça, estabelecidos pela legislação brasileira.

COMPONENTE	LIMITE		UNIDADE
	Mínimo	Máximo	
Acidez volátil, em ácido acético	-	150	mg / 100 mL álcool anidro
Ésteres, em acetato de etila	-	200	mg / 100 mL álcool anidro
Aldeídos, em aldeído acético	-	30	mg / 100 mL álcool anidro
Furfural + Hidroximetilfurfural	-	5	mg / 100 mL álcool anidro
Álcoois superiores *	-	360	mg / 100 mL álcool anidro
Coefficiente de congêneres **	200	650	mg / 100 mL álcool anidro

Fonte: Brasil (2005a)

***Álcoois superiores** = soma dos álcoois isobutílico (2-metil-propanol), isoamílicos (2-metil-1-butanol e 3-metil-1-butanol) e n-propílico (1-propanol)

****Congêneres** = soma da acidez volátil, aldeídos, ésteres totais, furfural + hidroximetilfurfural e álcoois superiores

Tabela 2 – Composição máxima permitida de contaminantes na aguardente de cana-de-açúcar e na cachaça, estabelecidas pela legislação brasileira.

CONTAMINANTE	LIMITE MÁXIMO	UNIDADE
<u>ORGÂNICOS</u>		
Álcool metílico	20	mg / 100 mL álcool anidro
Carbamato de etila *	210	µg / L da bebida
Acroleína (2-propenal)	5	mg / 100 mL álcool anidro
Álcool sec-butílico (2-butanol)	10	mg / 100 mL álcool anidro
Álcool n-butílico (1-butanol)	3	mg / 100 mL álcool anidro
<u>INORGÂNICOS</u>		
Cobre	5	mg / L da bebida
Chumbo	200	µg / L da bebida
Arsênio	100	µg / L da bebida

Fonte: Brasil (2005a)

*de acordo com Instrução Normativa nº 28, de 8 de agosto de 2014

De acordo com o Padrão de Identidade e Qualidade (PIC), a cachaça armazenada em tonéis de madeira pode receber as seguintes denominações:

- Cachaça Envelhecida refere-se à bebida que contiver, no mínimo, 50% de cachaça envelhecida em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700L, por um período não inferior a um ano.
- Cachaça Premium refere-se à bebida que contiver 100% de cachaça envelhecida em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700L, por um período não inferior a um ano.
- Cachaça Extra Premium deve conter 100% de cachaça envelhecida em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 litros, por um período não inferior a três anos. (BRASIL, 2005a).

No Brasil, nos últimos anos, o envelhecimento da aguardente vem se tornando uma prática cada vez mais comum, devido à busca do consumidor por produtos diversificados e pelo valor agregado ao produto final, sendo que, o tempo requerido pelo processo e os custos necessários para o armazenamento da cachaça em tonéis de madeira por alguns anos deixou de ser considerado um ponto crítico por muitos produtores. (MIRANDA et al. 2008)

O processo de envelhecimento de bebidas envolve diversas reações físico-químicas complexas, baseadas principalmente na extração de moléculas da madeira e nas interações com o destilado (CONNER; PATERSON; PIGGOTT, 1999). Aproximadamente 60% dos compostos aromáticos presentes no destilado envelhecido são oriundos da madeira ou da interação da madeira com a bebida, os 40% restantes são oriundos da matéria prima e da fermentação. Portanto, a maturação de bebidas destiladas é o principal fator para a sua caracterização (CONNER; REID; JACK, 2003).

A natureza e a concentração desses compostos em cachaca e outros destilados envelhecidos têm sido sistematicamente relacionadas com a espécie do barril de madeira utilizado e o tempo de envelhecimento (MOSEDALE, J. R.; PUECH 1998).

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi caracterizar o processo de envelhecimento de cachaças envelhecidas em barris de carvalho americano (*Quercus alba*) e de carvalho francês (*Quercus petraea*), ambos de segundo uso, e em barris de carvalho com extenso uso, mediante análises de congêneres voláteis, congêneres de maturação e do perfil sensorial das cachaças em barris de carvalho de diferentes espécies e quantidade de usos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Aguardente de Cana e Cachaça

O processo de produção da cachaça envolve varias etapas. A aguardente de cana é produzida, exclusivamente, a partir do caldo da cana-de-açúcar. Mesmo com essa especificidade, cada aguardente possui características próprias e peculiares. A escolha da variedade de cana, a época da colheita, o tempo de moagem, o tempo de fermentação, a forma de destilação, os tonéis para o envelhecimento e até o engarrafamento influenciam a qualidade final do produto (ALCARDE, 2014a).

A primeira etapa do processo de produção consiste na obtenção da matéria-prima, a cana-de-açúcar. A cana-de-açúcar é, em média, composta de 80% de água e 20% de sólidos solúveis (açúcares e não açúcares orgânicos e inorgânicos). Do total de açúcares presentes, 11 a 18% é sacarose, 0,2 a 1,0 % é glicose e 0,0 a 0,6% é frutose. Os componentes não açúcares orgânicos presentes são proteínas, gorduras e ceras, pectinas, ácidos livres e combinados (málico, succínico, aconítico, oxálico, fumárico, etc.) e matérias corantes (clorofila, antocianina e sacaretina). Os não açúcares inorgânicos são as cinzas (sílica, potássio, fósforo, cálcio, sódio, magnésio, enxofre, ferro, alumínio, cloro, etc), componentes essenciais para a nutrição das leveduras durante a fermentação. (SAMPAIO, 1945; MARTINS, 2004). A produtividade da cana, o controle de pragas e doenças, o estado de maturação, a concentração de açúcares, a colheita, o transporte e o tempo até o processamento da cana são fatores que interferem na qualidade final da bebida (CORREA, 2015).

Depois de cortada, a cana madura, fresca e limpa deve ser moída num prazo máximo de 36 horas. Caso ultrapasse esse tempo, a cana começa a diminuir a qualidade devido a deterioração.

As moendas separam o caldo do bagaço. O caldo da cana é decantado e filtrado para, em seguida, se for o caso, ser preparado com a adição de nutrientes e levado às dornas de fermentação (VALSECHI, 1960; NOVAES, 1974; SOUZA et. al, 2009; SOUZA, 2013).

Como cada tipo de cana apresenta teor de açúcar variado, é preciso padronizar o caldo (16°-20 °Brix) e, caso seja necessário, adicionar substâncias nutritivas para fortificar o fermento. A sala de fermentação precisa ser arejada e manter a temperatura controlada (a faixa ótima varia entre as diferentes regiões produtoras). A mais comum é entre 28 a 32°C. As dornas, onde a mistura fica por cerca de 24 horas, devem ser de aço inox. A fermentação é um

ponto crítico do processo de fabricação da cachaça, pois os compostos formadores de aromas que caracterizam a bebida são formados nessa etapa (OLIVEIRA, 2001; JANZANTTI, 2004; MUTTON&MUTTON, 2010; SOUZA, 2013).

O mosto fermentado é denominado vinho e precisa ser destilado para dar origem à aguardente. O vinho de cana produzido pela levedura durante a fermentação é rico em componentes voláteis, tais como aldeídos, ácidos, ésteres e álcoois, e fixos, tais como resíduos de bagaços, células de leveduras e bactérias, açúcares residuais, apresentando concentração alcoólica entre 8 e 10% (v/v). Como a concentração mínima fixada por lei para a bebida é de 38% (v/v), é preciso destilar o vinho para elevar o teor de álcool. O processo de destilação consiste, basicamente, em ferver o vinho dentro de um alambique, produzindo vapores que serão condensados por resfriamento, transformando-se, em aguardente de cana (YOKOYA, 1995; BOZA; HORII, 2000; LÉAUTÉ, 1990).

Durante a destilação ocorre a separação do destilado em frações segundo sua temperatura de ebulição, afinidade com o álcool ou água e teor alcoólico (LÉAUTÉ, 1990). Essas frações são divididas em cabeça, coração e cauda. A fração cabeça, obtida na fase inicial da destilação, é rica em substâncias mais voláteis do que o etanol, não recomendadas para o consumo, sendo portanto, separada da bebida. Na prática, os produtores consideram que essa fração corresponde de 5 a 10% do total destilado. O coração, segunda fração, é a aguardente/cachaça propriamente dita, e corresponde ao destilado recuperado até que o teor alcoólico na saída do condensador atinja 38 a 40% (v/v). A fração cauda, ou “água fraca”, recuperada até que o destilado na saída do condensador apresente-se isento de etanol, apresenta um maior teor de substâncias menos voláteis e indesejáveis e, também, é separada (MAIA; CAMPELO, 2005; CARDOSO, 2006; ZACARONI, 2009; BOSQUEIRO, 2010; SOUZA, 2013; ALCARDE, 2014).

A composição e a qualidade do produto de uma destilação são influenciadas por fatores como: tipo do destilador, sistema de aquecimento, eficiência na separação das diversas frações e condições operacionais (YOKOYA, 1995). Além disso, para um bom desempenho em uma destilação é imprescindível o controle de parâmetros como o tempo de destilação, o volume de destilado obtido e o grau alcoólico das frações cabeça, coração e cauda (MUTTON & MUTTON, 2010).

A aguardente recém-destilada é uma bebida incolor e, independente da maneira como foi conduzida a fermentação ou destilação, apresenta características sensoriais agressivas, como o sabor ardente e seco (CARDOSO, 2006). Sendo assim, o envelhecimento da aguardente é um processo importante para atenuar essas características e modificar a bebida, de maneira que

ela adquira novos atributos (CORREA, 2015). O envelhecimento intrínseco consiste em reações químicas que ocorrem entre os componentes secundários da cachaça. As características especiais que as aguardentes adquirem com o envelhecimento são criadas, principalmente, pela formação dos ésteres que, naturalmente, ocorre de maneira lenta e contínua. O envelhecimento é feito geralmente em barris de madeira que facilitam a oxidação através de trocas gasosas entre o interior e o exterior do barril, através dos poros da madeira (BOOTH et al, 1989; BARBOZA et al., 2010).

Diversos tipos de madeira são citados como potenciais para o envelhecimento de bebidas destiladas, tais como acácia, castanheira, eucalipto, cedro, entre outras. Porém, o carvalho é ainda o mais indicado para a fabricação de tonéis, devido à resistência mecânica, porosidade, dureza, proteção à luminosidade, além de conferir características sensoriais peculiares que agregam qualidade à bebida (LES CAHIERS ITINERAIRES D'ITV FRANCE, 2003). O carvalho é utilizado em diferentes países que fabricam destilados, adquirindo supremacia e tradição mundial, pois participa ativamente do *flavor*, graças à extração de moléculas aromáticas. A etapa de envelhecimento de uma bebida em carvalho é muito importante e deve ser cuidadosamente procedida a fim de preservar e/ou melhorar a qualidade da bebida (RAMIREZ-RAMIREZ, 2002).

3.2. Envelhecimento em barris de madeira

O envelhecimento de bebidas em barris de madeira data do século III a.C. quando os Celtas começaram a utilizar os tais recipientes de madeira para armazenar o vinho e transporta-lo, posteriormente, o recurso a tonéis de madeira tornou-se imprescindível para a produção de bebidas de elevada qualidade, tais como, rum, whisky e aguardentes (JOHNSON, 2009).

O envelhecimento é uma das etapas finais da produção de bebidas, podendo melhorar a qualidade, a aceitação da aguardente e conferir características próprias à bebida, sendo que, o tempo de armazenamento influi na qualidade final do destilado. (PARAZZI et al, 2008).

De acordo com Nishimura e Matsuyama (1989), o processo de envelhecimento consiste em uma série reações, que é basicamente comum a todas as bebidas destiladas, sendo elas: extração direta de componentes da madeira; decomposição de macromoléculas que formam a estrutura da madeira de modo que compostos derivados da lignina, celulose e hemicelulose migrem para o destilado; reações dos compostos da madeira com os compostos

do destilado; reações somente entre os compostos da madeira; reações somente entre os componentes do destilado; evaporação dos compostos de maturação através dos poros da madeira do barril e; formação de aglomerados envolvendo moléculas de diferentes componentes, etanol e água.

A maturação de bebidas em barris de madeira se diferencia do ponto de vista físico-químico, por permitir diversas reações que não ocorrem em materiais inertes como o aço inox (muito utilizado no processo de produção devido à facilidade de limpeza e sanitização). Enquanto este é impermeável e não reage com o líquido, a madeira libera substâncias que interagem continuamente com a bebida. Os poros permitem a entrada de ar, proporcionando uma micro-oxigenação, que desencadeia diversas reações de oxidação. (KUNZE, 1999)

Ao longo do processo de envelhecimento as interações físico-químicas entre a madeira e a bebida são inúmeras, ocorrendo diversos fenômenos de migração de constituintes não voláteis e voláteis da madeira, a evolução de componentes fenólicos, aeração da bebida, estabilização da cor, do sabor e o surgimento do caráter amadeirado que contribui para a riqueza e complexidade do buquê aromático e conseqüentemente resulta em um maior valor agregado aos produtores de bebidas destiladas (RAMIREZ-RAMIREZ, 2002).

Durante o processo de maturação das bebidas ocorre a degradação da madeira pela ação do álcool e da água, e os produtos da hidrólise da hemicelulose e da lignina passam para o destilado (SHEREV & BRINK, 1980).

A formação de aldeídos a partir da oxidação de álcoois, a degradação da lignina por etanólise formando aldeídos aromáticos, a formação de ácidos a partir da oxidação de aldeídos e as reações de esterificação entre ácidos e álcoois formando ésteres são exemplo de algumas das reações químicas responsáveis pelo processo de maturação e envelhecimento de bebidas destiladas (REAZIN, 1981).

A extração de compostos durante o envelhecimento do destilado está relacionada com a formação de novas moléculas aromáticas, mediante reações de hidrólise, e com a oxidação dos compostos oriundos da madeira em interação com a bebida. Essas são as principais contribuições da madeira ao destilado. Diversos parâmetros exercem influência na qualidade química do produto envelhecido, tais como: fatores relacionados com a origem geográfica, práticas realizadas pela tanoaria (corte da madeira, maturação e tratamento térmico), o tempo de envelhecimento e as condições de armazenamento (umidade e temperatura) (CONNER; REID; JACK, 2003). Essas características são capazes de fornecer um perfil aromático específico para cada bebida.

Os períodos requeridos para a maturação de uma bebida até sua estabilização são variáveis e influenciados principalmente pelo tipo de madeira utilizada e pela queima dos toneis (MOSEDALE; PUECH, 1998).

Diversos tipos de madeiras são citados como potencial de envelhecimento de bebidas destiladas, tais como amburana, grápia, bálsamo, acácia, castanheira, eucalipto, cedro, entre outras. Porém, o carvalho é tradicionalmente o mais indicado para a maturação de bebidas alcoólicas, sendo fornecedor de grande complexidade aromática e características físicas mais favoráveis para a produção de barris, como resistência mecânica, porosidade e dureza (PÉREZ-COELLO et al. 1999).

Compostos voláteis, congêneres de maturação e constituintes minoritários, tais como taninos, terpenóides e ácidos graxos, são cedidos pela madeira e transformados durante o processo de envelhecimento. Os principais compostos marcadores do envelhecimento de bebidas alcoólicas são representados pelos aldeídos: furfural e hidroximetilfurfural; aldeídos cinâmicos: coniferaldeído e sinapaldeído; aldeídos benzóicos: vanilina e siringaldeído; e ácidos fenólicos: elágico, gálico, vanílico e siríngico (SINGLETON, 1995; MOSEDALE & FORD, 1996)

Os principais estudos relacionados com compostos químicos provenientes do envelhecimento de bebidas em barris de carvalho utilizam metodologia de análise em cromatografia a gás e líquida (GC-FID, GC-MS e HPLC), e análise sensorial dos extratos ou bebidas destiladas obtidas pela interação rápida ou longa com a madeira (BOIDRON, 1988; CHATONNET, et al., 1994; MARCO, 1994; PÉREZ-COELLO, 1999). Sendo que Pérez-Coello (1999) as diferenças quantitativas entre alguns compostos podem classificar a origem do carvalho, sendo necessários maiores estudos para uma seleção de compostos marcadores da origem do carvalho em destilados envelhecidos.

As características sensoriais desejáveis na bebida envelhecida resultam de uma série de reações que ocorrem no produto por influência do material (a espécie da madeira e o tratamento térmico) que transfere compostos para a aguardente, assim como a temperatura e a umidade relativa do ambiente de envelhecimento, favorecendo alterações físico-químicas e sensoriais na bebida armazenada e, como consequência, um produto final com características organolépticas (cor, aroma e sabor) muito distintas das observadas na aguardente recém-destillada (CALDEIRA et al. 2002; 2006b; 2010).

A madeira utilizada tem papel determinante nas características sensoriais das bebidas. Isso tem-se confirmado através de diversos trabalhos realizados nos últimos anos (PIGGOTT

&JARDINE, 1979; CANAWAY, 1983; CARDELLO & FARIA, 1998; CALDEIRA et al., 2002, CALDEIRA et al. 2006b; CALDEIRA et al., 2013). Existe, também, diversos fatores, como variabilidade anatômica, estrutural e química das madeiras, a espécie botânica e origem geográfica, assim como as operações de tanoaria (secagem e tratamentos térmicos), que exercem influência significativa nas características físico-químicas da madeira (CANAS et al., 1998; CANAS et al., 2000b,c, CALDEIRA et al., 2006a), modificando a composição das aguardentes envelhecidas e, conseqüentemente, sua qualidade (BELCHIOR et al., 1998; CANAS et al., 1999; CANAS et al., 2000a; CALDEIRA, 2004; CALDEIRA et al., 2002; CANAS, 2003; CANAS et al. 2010; CALDEIRA et al., 2006b; CALDEIRA et al., 2013)

Embora a quantificação dos compostos marcadores de envelhecimento não permita ainda determinar, com precisão, o tempo de maturação de uma bebida, é possível utilizar essa técnica como indicativo de sua autenticidade, uma vez que estes compostos não são encontrados em cachaças não envelhecidas. A análise dos compostos fenólicos de baixo peso molecular é bastante útil no controle de qualidade da bebida, já que a legislação brasileira (BRASIL, 2005a) permite a adição de corante caramelo para correção da cor de cachaças envelhecidas. Diante disso, o consumidor pode ser induzido ao erro, quando observar a coloração da cachaça na prateleira, acreditando que uma cachaça seja envelhecida por longo período, sendo que pode ter tido sua coloração influenciada pela adição de corante caramelo. Dessa forma, a presença ou ausência de marcadores de envelhecimento na bebida pode revelar a fraude ou atestar sua qualidade. (AQUINO, 2006)

3.3. Espécies de carvalho

De acordo com Corrêa (1978), o carvalho é uma dicotiledônea pertencente à classe das Angiospermas, família Fagacea e gênero *Quercus*, de ocorrência predominante no Hemisfério Norte.

O carvalho favorece o desenvolvimento de características sensoriais que já são universalmente relacionadas com bebidas de boa qualidade, devido ao fato de possuir porosidade adequada, e ser responsável por transferir cor e extrato para a bebida (FARIA, 2000; LIMA, 1999).

A qualidade e a quantidade de compostos aromáticos liberados da madeira para o líquido destilado são diretamente influenciadas pelas espécies de carvalho. A caracterização de cada madeira depende de fatores ambientais, geográficos, país e floresta de origem, clima e solo, variações inerentes à composição das macromoléculas das árvores, suas individualidades

(idade, largura do cerne e composição anatômica), parte em que a árvore foi cortada, método de obtenção de aduelas, tipo de secagem (natural ou artificial), tempo em que as aduelas foram expostas ao ambiente antes da construção do barril, tempo e temperatura da queima aplicada na produção e condições de temperatura e umidade da adega (CHATONNET et al, 1999; FEUILLAT et al., 1999; PÉREZ-COELLO et al, 1999; CALDEIRA et al., 2006).

O carvalho é representado por mais de 250 espécies no mundo (LACROIX, 2006), no entanto, pesquisas mostram que certas espécies podem influenciar negativamente na composição final de sabores e aromas do destilado envelhecido. Esta influência negativa é particularmente observada em madeiras com alta porosidade, juntamente com longo tempo de residência da bebida no tonel, o que limita o número de espécies propícias para tonelaria (CONNER, et al. 2003).

Na Europa, as tonelarias utilizam preferencialmente dois tipos de carvalho, sendo o carvalho pedunculado (*Quercus robur*) e o carvalho séssil (*Quercus petraea*), ambos com estruturas similares e de ampla disseminação no continente europeu (SINGLETON, 1974). Na França, ambas as espécies crescem juntas e o tanoeiro seleciona empiricamente as que possuem características físicas e químicas mais adaptáveis, como por exemplo, a abertura dos canais fibrosos da madeira (*grain*), que garante completamente o estanque do barril (CHATONNET & DUBOURDIEU, 1998).

A quantidade de carvalhos americanos ideais para a produção de toneis é maior, sendo que as áreas de produção nos Estados Unidos são Kentucky, Missouri e Tennessee, produzindo principalmente as espécies *Quercus alba*, *Quercus bicolor* e *Quercus macrocarpa* (PÉREZ-COELLO, et al., 1999; CONNER, et al., 2003).

As diferentes espécies de carvalho americano e europeu diferem entre si nas quantidades de compostos extraíveis pelos destilados (PINHO et al., 2004).

O carvalho americano difere do carvalho europeu em vários aspectos. O primeiro deles é a aparência, sendo que as aduelas são comumente classificadas de acordo com grão ou *grain*, representando a porosidade e textura segundo os anéis de crescimento e a espécie de carvalho, descritos como grosso, médio, fino e extra-fino. Segundo microscopia eletrônica utilizada por Chatonnet & Dubourdieu (1998), a maior diferença entre os carvalhos europeu (séssil e pedunculado) e americano (branco) é encontrada na estrutura de tilose no cerne da madeira. A tilose é uma membrana que bloqueia os vasos durante o desenvolvimento do cerne, impedindo que líquido se movimente, deixando a estrutura do cerne mais coesa,

indicando o carvalho de grão fino. O carvalho pedunculado possui, em geral, menos tilose que o carvalho séssil, caracterizando-se como grão grosso.

A origem do carvalho possibilita obtenção de bebidas envelhecidas com características sensoriais distintas (FRANCIS, 1992), tal como na concentração de compostos químicos (MASSON & GUICHARD, 1995). A secagem, maturação e queima do barril podem mascarar estas diferenças e também ampliá-las (MARCO, 1994). Peyron et. al (1995) et Chatonnet (2003) estudaram os fatores que influenciam a composição química da madeira de carvalho, tais como, a espécie botânica, a proveniência geográfica, a idade da madeira, entre outros.

Estudos com diferentes bebidas alcoólicas têm sido realizados com o intuito de determinar a influência das diferentes espécies de carvalho no envelhecimento. Madrera et al. 2003, utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), determinou a presença de numerosos compostos fenólicos, em diferentes concentrações, em várias amostras de aguardente de cidra envelhecida em barris de carvalho americano e francês. Em um estudo semelhante, Gomis et al. 2003 verificou, também, que o conteúdo de compostos fenólicos de baixo peso molecular em amostras de cidra estava notavelmente relacionado com a espécie da madeira do barris (carvalhos americano e francês) utilizados durante o processo de envelhecimento. Fernandez de Simon et al. 2003, verificou, em amostras de vinhos envelhecidos, que os tonéis de quatro espécies diferentes de carvalho (*Quercus robur*, *Quercus petraea*, *Quercus pyrenaica* e *Quercus faginea*) afetaram diretamente a distribuição e o conteúdo de compostos orgânicos, que foram determinados usando cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS).

3.3.1. **Carvalho francês ou séssil (*Quercus petraea*)**

Considerada a melhor espécie para envelhecimento de bebidas (PUECH, 1984; MAGA, 1989; VIVAS, 1998), o carvalho francês se difere do americano pelos aspectos morfológicos da planta. Ele se desenvolve em solo argiloso, possui crescimento lento e regular, pequeno diâmetro de tronco e pode chegar até 40 metros de altura. Devido ao crescimento mais lento ocorre a formação de fibras mais fechadas (granulometria fina), caracterizando uma madeira rica em compostos aromáticos e pobre em elagitaninos (LENOIR, 2004).

3.3.2. Carvalho americano (*Quercus alba*)

O carvalho americano é comumente utilizado no processo de envelhecimento de *whisky bourbon* e de vinhos americanos (REAZIN, 1981). A denominação de carvalho branco americano engloba várias espécies, sendo a principal a *Quercus alba* (LEAO, 2006). É crescente o uso do carvalho originário da América do Norte, em face do menor preço de aquisição de sua madeira. A indústria de *whisky bourbon* também contribui para o crescente uso desta espécie, pois possuem alta demanda por barris novos, o que ocasiona uma consequente oferta/disponibilização constante de barris para o mercado consumidor, por preços mais acessíveis. Essa espécie é conhecida, também, por apresentar, em seu extrato seco, teores de elagitaninos e fenóis totais menores que nos carvalhos europeus e um teor de whisky-lactonas bem superior (VIVAS, 1998).

3.4. Constituintes da Madeira

As bebidas, ao serem colocadas nos barris, entram em contato com diversos compostos constituintes da madeira, sendo estes responsáveis por fornecer características aromáticas e de sabores diferenciadas devido às transformações químicas ocorridas entre os dois (AMARANTE, 2005; ANGELONI, 2016).

A madeira de carvalho é constituída por dois principais grupos de moléculas, os compostos de massa molecular elevada, tais como celulose, hemicelulose, lignina, proteínas e pectinas e, também, os compostos de baixo peso molecular, tais como ácidos voláteis e não voláteis, açúcares, esteroides, terpenos, fenóis voláteis e lactonas, entre outras, que podem ser extraídos por bebidas destiladas e fermentadas (FENGEL & WEGENER, 1989). A extração destas moléculas é ocasionada por meio de reações de hidrólise, pirólise e/ou oxidações nas bebidas alcoólicas durante o processo de envelhecimento (NYKANEN, 1986).

A madeira possui grande heterogeneidade de estrutura, observável a diferentes escalas macro e microscópicas (BARRERA GARCÍA et al., 2007). A madeira é um sistema biológico complexo, constituída principalmente por celulose (45%), hemicelulose (20%) e lignina (25%), e também por constituintes secundários. Os diferentes polímeros se comportam de maneira diferente quando em interação com a bebida (MASSON et al, 1996).

Tabela 3 – Composição química em porcentagem do carvalho (*Quercus ssp*) de duas diferentes espécies

Espécie	Análises Químicas (%)				
	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos	Cinzas
<i>Quercus petraea</i>	22-50	17-30	17-30	0,2-10	0,2
<i>Quercus alba</i>	42	28	25	5,3	0,2

Fonte: LE FLOCH et al, 2015.

A celulose é o principal constituinte da madeira. É formada por ligações glicosídicas β (1,4), possui longas cadeias de glicose que se dispõem umas ao lado das outras, em feixes, sendo mantidas nesta posição pelas pontes de hidrogênio. Estes feixes encontram-se enrolados, formando estruturas entrelaçadas que, por sua vez, agrupam-se formando as fibras e fibrilas. A interação entre as fibrilas de celulose e a lignina são responsáveis por fornecer resistência mecânica à madeira. A celulose é um polímero inerte frente a solventes hidroalcoólicos; o comprimento e a conformação de suas cadeias dificultam as reações de oxidação e hidrólise em presença de etanol, sendo assim, os produtos de degradação da celulose somente aparecem na bebida em maior concentração quando a madeira sofre tratamento térmico durante a confecção dos barris (PALMER, 1994; MASSON et al., 1996; BOBBIO & BOBBIO, 2003).

A hemicelulose é constituída de polissacarídeos complexos, como por exemplo, unidades de D-xilose, L-arabinose, D-galactose, D-manose e L-ramnose, moléculas muito menores do que a celulose. A maior parte das hemiceluloses participa como suporte estrutural da parede celular e são consideradas como amorfas, e orientadas na mesma direção das microfibrilas de celulose. Os produtos de sua degradação são os açúcares de cinco átomos de carbono que produzem o furfural, composto aromático presente em bebidas envelhecidas em madeiras, principalmente as que sofreram tratamento térmico (PALMER, 1994; MASSON et al., 1996; BOBBIO & BOBBIO, 2003). As hexoses, componentes da hemicelulose, são transformadas em hidroximetil-5-furfural (5-HMF) e em metil-5-furfural. Esses compostos são oriundos da reação de Maillard (BROIDRON et al, 1998) e da desidratação (reação catalisada por ácido acético) (CHATONNET et al, 1989).

Alguns compostos fenólicos não se apresentam na forma livre nos tecidos vegetais. São encontrados sob a forma de polímeros, tais como os taninos e as ligninas. Os taninos são compostos fenólicos de alto peso molecular, solúveis em água, que conferem ao alimento a sensação de adstringência. São responsáveis pelo escurecimento da cor do destilado com o

envelhecimento. São classificados em dois grupos, baseados em seu tipo estrutural: taninos hidrolisáveis e taninos condensados (SIMÕES et al., 2004).

Os taninos e os derivados da lignina são considerados os compostos com maior relevância durante o processo de envelhecimento. A lignina, que é formada por monômeros aromáticos (Figura 1), tem estreita relação com o desenvolvimento de aroma e sabor nos destilados envelhecidos, pois libera para a bebida aldeídos aromáticos durante o período de maturação. Porém, apenas pequena fração da lignina é solúvel e, conseqüentemente, extraída durante o período de maturação (PIGGOTT et al., 1989; SINGLETON, 1995; DIAS, 2009).

Figura 1 - Estrutura química da lignina. Fonte: Marx, 2010

A lignina é um polímero fenólico complexo formado a partir dos ácidos p-cumárico, ferúlico e sinápico, que através de reações químicas de redução, desidrogenação e polimerização, dão origem, aos álcoois p-cumaril, coniferil/guaiacil e sinapil/siringil, respectivamente. A estrutura parcial da lignina é formada, basicamente, de unidades fenilpropano em que a unidade fenol constituída pelos álcoois guaiacil e siringil estão presentes na madeira em proporções variadas dependendo da espécie (MASSON et al., 1995; DIAS, 1998).

As principais reações químicas que ocorrem nas bebidas destiladas durante o envelhecimento são desencadeadas pela lignina (BORTOLETTO; ALCARDE, 2013). Através de reações de etanolise e oxidação a lignina forma duas vias de compostos de maturação (Figura 2), sendo a primeira delas originada pela estrutura guaiacil, através do coniferaldeído, que por oxidação pode ser convertido em vanilina e, essa, oxidada em ácido vanílico; e a segunda via originada pelo siringil que, através do sinapaldeído por oxidação pode ser transformado em siringaldeído e, esse, oxidado em ácido sirínico (PUECH, 1981; MASSON et al., 1996; AYLOTT; MACKENZIE, 2010). A degradação térmica da lignina pela queima interna dos barris contribui para a extração desses compostos citados acima e, como consequência, a incorporação dos mesmos na bebida (BORTOLETTO; ALCARDE, 2013).

O tempo de maturação acarreta elevação progressiva das concentrações de compostos fenólicos na aguardente estocada em diferentes barris (DIAS et al. 1998). O mecanismo do aumento gradativo nos teores de ácidos e aldeídos segue o seguinte esquema: aldeídos cinâmicos (coniferaldeído e sinapaldeído), aldeídos benzoicos (vanilina e siringaldeído) e ácidos benzoicos (ácido vanílico e ácido sirínico) (Figura 2).

Figura 2 - Vias de formação de congêneres de maturação a partir da lignina (BORTOLETTO, 2013 apud PUECH, 1981; PUECH et al., 1984)

Durante o processo de maturação da aguardente, além da extração direta de ácido vanílico da madeira, esse composto pode ser proveniente da oxidação da vanilina (Figura 3). O mesmo processo acontece com o ácido sirínico que pode ser proveniente da extração direta da madeira ou oxidação do siringaldeído, conforme mostra a Figura 4. (ANJOS, 2010)

Características peculiares de cada madeira (permeabilidade, porosidade, entre outros), condições de armazenamento, tamanho e geometria dos barris, são alguns fatores que podem influenciar as oscilações nos teores dos componentes fenólicos, associadas à oxidação, durante o envelhecimento de bebidas (DIAS et al., 1998).

Figura 5 – Compostos químicos da madeira e sua influência em bebidas alcoólicas (ANGELONI, 2016 apud Thomson (1996).

3.5. Influência do tratamento térmico na madeira

Os compostos cedidos pela madeira dependem muito da variedade do carvalho e do nível de queima que recebeu (Figura 6). As alterações provocadas pela queima do barril de carvalho irão determinar os aromas que serão transferidos do barril à bebida (BORTOLETTO, 2013).

Figura 6 – Aduela de barril de carvalho americano com queima média

O tratamento térmico realizado na parte interna dos barris efetuado durante a fabricação é um importante aspecto a ser levado em conta, pois influencia significativamente nas características físico-químicas da madeira e consequentemente do destilado. Este processo consiste em queimar ligeiramente a superfície interna da madeira a qual ficará em contato

com a cachaça (PIGGOTT et al., 1993; CHATONNET E BOIDRON, 1990), ocasionando a degradação de polímeros, como polissacarídeos e polifenóis, permitindo o surgimento de novas substâncias aromáticas, que conferem um sabor diferenciado ao produto (LEÃO, 2006). Campos et al. (2004) citam que o manuseio da madeira na confecção dos barris e tonéis é facilitado pelo tratamento térmico realizado proporcionando uma melhor extração de componentes da hemicelulose e lignina durante o envelhecimento da bebida, afetando assim a coloração do destilado.

Através do termo-tratamento aplicado nas aduelas do barril a hemicelulose gera produtos de caramelização, provenientes da quebra das moléculas de açúcar por desidratação e reação de Maillard (BOIDRON et al, 1988; CHATONNET; BOIDRON, 1989). A queima do barril é o processo durante o qual ocorrem diversas modificações na composição química da madeira. De acordo com o grau de queima dos barris, as reações de pirólise e hidrotermólise irão degradar os componentes da madeira, não só os elagitaninos, mas também a lignina e a hemicelulose vão sofrer importantes alterações (DOUSSOT, 2002). A queima do barril ocasiona também a degradação térmica da lignina, a qual origina monômeros, seguido da geração de ácidos e aldeídos aromáticos mediante etanólise da lignina em meio ácido desenvolvendo compostos relevantes para a composição do buquê aromático e da cor característica do destilado (BORTOLETTO, 2013).

Durante a quebra da hemicelulose em função do tratamento térmico da madeira, geram-se como subprodutos, açúcares de baixo peso molecular como glicose, xilose, manose, arabinose e galactose, dando origem a produtos de degradação que conferem à bebida descritores como “tostado”, “caramelo”, “pão” e “amêndoa”, além de outros compostos que conferem, também, uma coloração marrom característica de aguardente envelhecida. As diferentes intensidades de queima interna dos barris de carvalho são de fundamental importância, também, para a formação de outros compostos desse processo, como o ácido acético, álcool metílico e 5- hidroximetilfurfural (BARRICHELO; BRITO, 1980; NISHIMURA, 1989; SINGLETON, 1995; CARDOSO, 2006; GONZAGA, 2006; PARAZZI, 2008). O 5-hidroximetilfurfural e o furfural, não são originados da degradação da lignina, porém, são incluídos como marcadores do envelhecimento por estarem associados à degradação térmica de pentoses e hexoses respectivamente, provenientes do tratamento térmico da madeira, que são extraídos e incorporados à bebida (AQUINO et al., 2006).

A madeira de carvalho contém ácidos graxos de cadeia longa, que, ao sofrerem tratamento térmico, dão origem a isômeros β -metil-octalactona (trans) e β -metil- γ -octalactona

(cis) ou whisky-lactona, este considerado um importante marcador aromático de bebidas envelhecidas em barris de carvalho (SAUVAGEOT, 1999).

A intensidade do tratamento térmico final influencia, diretamente, nas características físico-químicas da madeira, aumentando a superfície de contato com o líquido, degradando termicamente os compostos, formando novos componentes químicos e aumentando o teor de compostos suscetíveis de serem extraídos. Influencia, portanto, as características sensoriais da bebida e sua complexidade aromática (CHATONNET, 1999).

Assim, a partir da queima destacam-se também os compostos originados das vias guaiacil e siringil, que são responsáveis pelas sensações organolépticas de “defumado” e “especiarias”. Outros compostos de destaque são os aldeídos fenólicos (vanilina, siringaldeído, coniferaldeído e sinapaldeído), presentes em maior quantidade na madeira queimada, e que conferem notas aromáticas associadas a “fumaça”, “especiarias” e “fenólico” (CHATONNET; DUBOURDIEU, 1998). A maior complexidade aromática é produzida por volta de 242°C com a vanilina, formando aroma de tostado e nuances de bacon. Vanilina é o maior ativador de *flavor* derivado da quebra da lignina (SINGLETON, 1995).

As tanoarias classificam o tipo de queima utilizada na produção dos barris em fraca, média e forte (*light, medium e high toast*), mas os parâmetros são bastante variáveis entre os produtores (SINGLETON, 1995). A tabela 4 mostra a relação tempo/temperatura para diferentes graus de queima dos barris.

Tabela 4 - Diferentes intensidades de queima da madeira de barris para maturação de bebidas

Intensidade de queima de barril		
Grau de Queima	Duração (min)	Temperatura (°C)
Queima Fraca	30	120-130
Queima Média	35-40	160-190
Queima Forte	45	200-210

Fonte: LEÃO, 2006 apud VIVAS, 1998

Considerando um tratamento térmico abaixo de 100°C os carvalhos franceses e americanos apresentam comportamento semelhante. Já em temperaturas a partir de 250°C ocorre a pirólise dos anéis aromáticos e despolimerização da celulose, caracterizando a carbonização da madeira (queima extra-forte ou “*charred*”), sendo que entre 220 a 300°C inicia-se a condensação das cadeias de lignina (SINGLETON, 1995).

Segundo PIGGOT et al., 1989, a degradação térmica da madeira confere para a bebida diversos benefícios como: remoção de elementos que produzem sabor e aroma indesejáveis

(ocasionados pela camada de carbono ativo produzida durante a queima dos barris); lignina é degradada e componentes como a vanilina e outros compostos aromáticos são mais facilmente extraídos e transferidos para a bebida; compostos de envelhecimento são extraídos da madeira; a cor e os fenóis aumentam durante a maturação da bebida; uma série de interações oxidativas proporcionam a produção de novos compostos de aroma.

3.6. Influência do número de usos do barril na capacidade de envelhecimento

Apesar de ser considerada uma etapa optativa no Brasil (BRASIL, 2005), o processo de envelhecimento de bebidas ainda não dispõe de uma legislação bem definida, em relação ao tipo e tratamento das madeiras empregadas, ao tamanho do barril e ao número de reutilizações (LEÃO, 2006).

O barril novo contém grande potencial de extração da sua composição. As macromoléculas (celulose, hemicelulose e lignina) e também moléculas menores (ácidos voláteis e não voláteis, açúcares, ácidos graxos, triacilgliceróis, taninos, terpenos, fenóis voláteis, lactonas, entre outras) podem ser extraídas de maneira mais rápida e eficiente quando a cachaça possuir elevado grau alcoólico. Nos primeiros dias em contato com o destilado, ocorre a absorção do líquido no interior das aduelas. Com o passar do tempo, o processo dinâmico confere o retorno de algumas moléculas para o interior do barril. A extração de constituintes da madeira é ocasionada pela sua simples dissolução nas bebidas alcoólicas e por meio de reações de hidrólise, pirólise, oxidações, que permitem reduzir o grau de retenção dos compostos (MOSEDALE & PUECH, 1998).

Com o passar do tempo o barril reduz o potencial de envelhecimento. As reações químicas tornam-se mais lentas, e a geração dos congêneres marcadores de envelhecimento é reduzida. A função do barril passa a ser desequilibrada quanto ao aporte de congêneres ao destilado e a oxidação de voláteis permitida pela porosidade da madeira. Contudo não há estudos que relatem o tempo ideal de vida útil dos barris, pois diversos fatores são envolvidos na determinação da qualidade do barril e do destilado.

4. METODOLOGIA

4.1. Local

O projeto foi conduzido no Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - ESALQ/USP, em Piracicaba, SP.

4.2. Cachaça

A aguardente de cana-de-açúcar foi produzida na Destilaria Piloto do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo. Os colmos de cana-de-açúcar da variedade SP 81-3250, cultivada na ESALQ, foram esmagados em moenda e o caldo extraído foi conduzido a um decantador para a retirada das impurezas sólidas (bagacilho e terra). A concentração de sólidos solúveis do caldo decantado foi ajustada para 18° brix, mediante diluição com água potável, em tanques de diluição de caldo. O caldo diluído foi encaminhado às dornas de fermentação, onde recebeu a inoculação de fermento selecionado, cepa CA-11 (LNF, Bento Gonçalves-RS), previamente reativado conforme as recomendações. O caldo fermentado (vinho) foi destilado em alambique, seguindo a metodologia de dupla-destilação utilizada para a produção de *Scotch malt whisky* (PIGGOTT, 2003), que corresponde à realização de duas destilações sucessivas, sendo a primeira para separar praticamente todo álcool do vinho sem corte de frações, originando o flegma. Na segunda destilação, o flegma foi destilado e procedeu-se a separação das frações “cabeça” (2% do volume útil da caldeira), “coração” ou aguardente (destilado recuperado até 60% de etanol na fração à saída do condensador) e “cauda” (destilado recuperado de 60% até o esgotamento do etanol na fração à saída do condensador). Após a fabricação da aguardente realizada no ano de 2012, a fração coração do destilado foi acondicionada em tonéis de aço inox. Esta cachaça foi acondicionada em barris de segundo uso de 225L de carvalho francês (*Quercus petraea*) e carvalho americano (*Quercus alba*), sendo 3 toneis de carvalho francês com queima forte (Nièvre forte - FF), 3 toneis de carvalho francês com queima média (Nièvre médio - FM) e 3 de carvalho americano queima média (Tennessee Médio - AM). Estão sendo utilizados 3 toneis de carvalho de extenso uso e foram usados resultados já obtidos em barris de carvalhos novos do projeto FAPESP 2011/23265-2 para fins de comparação do comportamento químico e sensorial das aguardentes.

4.3. Procedimento experimental

A cachaça foi envelhecida durante 12 meses em diferentes barris de carvalho. Os barris de carvalho europeu e americano de segundo uso foram adquiridos da empresa “Tonnelleries de Bourgogne” (Dijon, França). O primeiro uso desses barris foi realizado na Destilaria Piloto do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo, nos quais a cachaça foi mantida pelo período de 2 anos (projeto FAPESP 2011/23265-2). A padronização das madeiras é realizada segundo um processo de maturação natural ao ar livre durante 24 meses, atingindo umidade final de 16%. Esse processo proporciona ação de fenômenos fotoquímicos e microbiológicos que favorecem a acentuação do teor de compostos fenólicos e de aldeído fenol na madeira.

Os barris de carvalho de extenso uso foram adquiridos em 2000 de uma importadora de *malt whisky*. Esses barris já foram utilizados por 7 períodos de 2 anos de envelhecimento sucessivo de cachaça (Figura 7).

Figura 7 – Barris de carvalho de extenso uso

Para a realização das análises químicas e cromatográficas, foram retiradas amostras periódicas em intervalos trimestrais ao longo dos 12 meses do experimento (Figura 8).

Figura 8 – Amostras envelhecidas em barris de 2º uso de diferentes espécies e intensidade de queima.

4.4. Análises Químicas

As amostras de cachaça envelhecida foram submetidas à análise da intensidade de cor mediante leitura de transmitância a λ 420 nm em espectrofotômetro Spekol 1300 (Analytik Jena).

Os destilados foram analisados quanto ao teor de álcool por densitometria (BRASIL, 2005b), em densímetro digital Anton Paar DMA 4500.

A concentração de compostos fenólicos totais foi determinada por espectrofotometria em λ 765nm, após reação com o reagente de Folin-Ciocalteu (AMERINE; OUGH, 1980). O ácido gálico foi utilizado como padrão para a construção da curva de calibração em solução de 40% (v/v) de etanol. A concentração de compostos fenólicos totais foi expressa em mg-equivalente em ácido gálico por 100mL. A equação da reta obtida foi: $C = -8.7781(\log T) + 17.45$, $R^2 = 0.9991$.

As cachaças envelhecidas foram submetidas à análise de glicerol segundo Amerine & Ough (1974). A metodologia colorimétrica baseia-se na oxidação do glicerol com um meta-Periodato, liberando formaldeído que é subsequentemente condensado com acetilacetona e amônia, formando um complexo colorido com pico de absorção em λ de 420 nm. A glicerina foi utilizada como padrão para a construção da curva de calibração. A equação da reta obtida foi: $C = -43.464(\log T) + 87.752$ $R^2 = 0.9946$

4.5. Condições cromatográficas

4.5.1. Cromatografia gasosa (GC- FID)

As amostras foram submetidas às análises de concentração de aldeído acético, acetato de etila, metanol, álcoois superiores (propanol, iso-butanol, n-butanol, sec-butanol, isoamílico) e ácido acético. Os padrões empregados foram acetaldeído, acetato de etila, metanol, n-propanol, isobutanol, sec-butanol, isoamílico e ácido acético (Merck – Darmstadt, Germany), e n-butanol (Sigma-Aldrich – St. Louis, USA). Todos de grau cromatográfico com pureza >99%. A água utilizada foi destilada e purificada em sistema Milli-Q (Millipore). A metodologia do padrão interno foi empregada para quantificação dos compostos analíticos. As curvas analíticas foram preparadas contendo 5 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), isoamílico (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. As amostras e padrões estão sendo 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.

As análises foram realizadas 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 automática 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), aumento 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) (BORTOLETTO; ALCARDE, 2013).

4.5.2. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

Esta metodologia foi utilizada para a análise qualitativa e quantitativa dos congêneres de maturação das cachaças envelhecidas. Os padrões empregados nesta análise foram: ácido gálico, 5-hidroximetilfurfural, furfural, vanilina, ácido vanílico, ácido sirínico, siringaldeído, guaiacol, coniferaldeído, cumarina e sinapaldeído, todos adquiridos da Sigma-Aldrich – St. Louis USA, com pureza >99%. 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 é destilada e purificada em sistema Milli-Q (Millipore). 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. A preparação das curvas analíticas foi feita com a diluição das soluções estoque.

As curvas analíticas foram preparadas contendo pontos de concentrações em mg.L^{-1} , sendo que de ácido gálico (0,5 a 10); de 5-hidroximetilfurfural, furfural, ácido sirínico, cumarina e guaiacol (0,5 a 15); de furfural (0,5 a 15); de ácido vanílico (0,5 a 20); de vanilina (0,5 a 12,5); de siringaldeído (0,5 a 20); de coniferaldeído (0,5 a 20); e de sinapaldeído (0,5 a 20). 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.

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 teve 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 em gradiente de eluição (Tabela 5). O volume de injeção foi de 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).

Tabela 5 – Condições cromatográficas utilizadas em cromatografia líquida de alta eficiência

Tempo (min)	Solvente A	Solvente B	Fluxo (mL/min)	λ (nm)
0	100	0	1,25	271
6	100	0	1,25	280
25	60	40	1,25	276
34	60	40	1,25	320
37	60	40	1,25	320
40	100	0	1,25	271
45	100	0	1,25	271

Solvente A: água:ácido acético 98:2 (v/v%). Solvente B: metanol:água:ácido acético 70:28:2 (v/v%)

Os parâmetros analíticos das análises cromatográficas foram determinados de acordo com a relação linear simples, descrita pela equação $y = ax + b$. A determinação do limite de detecção (LD), do limite de quantificação (LQ), calculados segundo Lanças (2004) e o cálculo dos coeficientes de regressão das curvas analíticas (a , b e r^2), assim como o tempo de retenção obtido para cada composto, são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Índice de retenção, (IR), Limite de Detecção (LD), e Limite de Quantificação (LQ) de congêneres voláteis e congêneres de maturação, e coeficientes de correlação (a, b, r^2) das curvas de calibração em solução alcoólica (40% v.v⁻¹)

Congêneres voláteis	IR (min)	LD (mg/100mL etanol anidro)	LQ (mg/100mL etanol anidro)	A	b	r^2
Acetaldeído	0,29	0,080	0,266	0,8096	-0,0652	0,998
Acetato de etila	1,41	0,044	0,144	0,0372	0,0905	0,994
Propanol	4,43	0,054	0,176	0,2317	0,0099	0,999
Isobutanol	5,22	0,029	0,098	0,0206	0,0037	0,999
Álcool isoamílico	6,72	0,015	0,044	0,1766	0,0145	0,999
Ácido acético	9,15	0,580	1,740	0,6238	0,1111	0,994
Metanol	1,62	0,159	0,534	0,7847	0,0486	0,965
1-butanol	5,99	0,061	0,200	0,2036	0,1331	0,997
2-butanol	4,02	0,215	0,710	0,2667	0,0024	0,999

Congêneres de Maturação	IR (min)	LD (mg/100mL etanol anidro)	LQ (mg/100mL etanol anidro)	A	b	r^2
Ácido gálico	3,98	0,032	0,098	1821,48	55,92	0,991
5-HMF	9,52	0,015	0,049	6071,74	89,23	0,997
Furfural	11,70	0,012	0,041	5780,22	1032,35	0,997
Ácido vanílico	21,62	0,051	0,171	1260,59	258,17	0,998
Ácido sirínico	24,20	0,027	0,090	2429,59	-104,75	0,998
Vanilina	24,68	0,022	0,073	3108,58	-87,67	0,999
Siringaldeído	26,76	0,051	0,171	1080,26	342,27	0,994
Guaiacol	26,91	0,031	0,310	566,552	108,14	0,995
Coniferaldeído	32,39	0,020	0,068	4545,65	148,97	0,998
Cumarina	32,90	0,026	0,260	1813,63	-484,97	0,999
Sinapaldeído	33,45	0,029	0,098	3218,26	102,24	0,993

* µg/L

4.6. Análise sensorial

Os testes sensoriais foram realizados ao final do experimento para comparação das cachaças envelhecidas. As amostras das bebidas envelhecidas foram diluídas com água potável e padronizadas a 40% (v/v) de teor alcoólico.

As amostras envelhecidas em barris de carvalho de diferentes espécies e quantidades de uso foram avaliadas por diferentes testes sensoriais. Para a seleção de provadores, uma ficha de recrutamento foi entregue antes das amostras e foram dispensados os indivíduos que declararam idade abaixo de 18 anos e acima de 60 anos, peso menor que 60 kg, portadores de doenças crônicas, gravidez ou em estado de amamentação, que fizessem o uso de algum

medicamento e os que não apreciavam o produto ou que o consumissem em excesso (Apêndice A).

Os testes foram realizados em cabines individuais do Laboratório de Análise Sensorial do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição – ESALQ/USP. O projeto de análise sensorial foi aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa com Humanos da ESALQ/USP (Perfil Sensorial de Cachaças Envelhecidas - [43749215.5.0000.5395](#)). (Anexo A).

4.6.1. Teste de ordenação-preferência

Essa análise sensorial foi baseada em teste de ordenação - preferência (INSTITUTO ADOLFO LUTZ - IAL, 2008), no qual, três amostras (uma de cada tratamento) foram apresentadas para que fossem ordenadas de acordo com a preferência do provador, em relação ao atributo impressão global (Apêndice B). Uma equipe formada de 50 pessoas de ambos os sexos composta por professores, alunos e funcionários do campus da ESALQ apreciadores de cachaça, foi o painel de provadores. Cada provador recebeu 15 ml de cachaça de cada tratamento em taças ISO, previamente codificadas com números aleatórios de três dígitos. Cada provador examinou três amostras codificadas de cachaça (uma amostra de cada tratamento) e arranjou-as em ordem crescente de preferência, ou seja, da amostra (+) preferida até a amostra (-) preferida. O resultado foi dado pela soma das ordens obtidas pelos julgadores para cada amostra. A análise dos resultados foi feita pelo teste de Friedman utilizando a tabela de Newell e Mac Farlane, que define o valor das diferenças críticas entre os totais de ordenação ao nível de significância 5%. Se a diferença entre as somas das ordens for maior ou igual ao valor tabelado, conclui-se que existe diferença entre as amostras.

4.6.2. Teste hedônico de aceitação

A análise sensorial foi baseada no teste hedônico de aceitação (escala estruturada de 9 pontos) descrito por Moraes (1985), a qual varia, gradativamente, de 1 (desgostei extremamente) a 9 (gostei extremamente), indicando o quanto os consumidores gostaram ou desgostaram da amostra em relação aos atributos: cor, sabor, aroma e impressão global (Apêndice B). Uma equipe formada de 50 pessoas de ambos os sexos e apreciadores do produto, composta por professores, alunos e funcionários do campus da ESALQ será o painel de provadores.

4.6.3. Teste sensorial descritivo

Neste caso foram realizados dois testes descritivos de acordo com a metodologia de Perfil Flash (DAIROU; SIEFFERMANN, 2002), utilizando escala de intensidade não estruturada (Apêndice C). Dois grupos foram formados com o intuito de realizar uma comparação das diferentes abordagens metodológicas possíveis para análise sensorial descritiva de bebidas (através de copos coloridos (análise às cegas) e taças ISO. O grupo A, composto por 8 provadores (4 homens e 4 mulheres) utilizou os copos coloridos, enquanto que o grupo B, formado por 14 provadores (8 homens e 6 mulheres), utilizou as taças ISO. Ambos os grupos contaram com provadores treinados e consumidores de cachaça. Assim sendo, para o Grupo A as amostras foram servidas em copos coloridos, para que suas diferentes cores não interferissem na análise (Figura 9), e para o Grupo B as amostras foram oferecidas em taças ISO, nas quais é possível observar a coloração das cachaças (Figura 10).

Figura 9 – Copos coloridos utilizados pelo Grupo A

Figura 10 – Taças ISO utilizadas pelo Grupo B.

Nessa análise foi solicitado aos provadores que marcassem na escala a intensidade dos atributos: “aroma amadeirado”, “aroma adocicado”, “gosto doce”, “gosto ácido”, “gosto amargo”, “intensidade de retrogosto”, “adstringência” e “aveludado”. Três amostras foram oferecidas aos provadores: 1 da cachaça envelhecida em barril novo, outra do barril de 2º uso e 1 do barril de extenso uso. Os provadores analisaram as bebidas em três sessões, realizadas em dias diferentes.

4.7. Análise estatística dos resultados

Os resultados das análises químicas e sensoriais foram analisados estatisticamente por análise de variância (ANOVA) e Testes de Tukey, a 5%, aplicado para comparar as médias dos resultados. Foi realizado um delineamento experimental em blocos casualizados, com três repetições por bloco (PIMENTEL-GOMES & GARCIA, 2002). Todas as análises estatísticas foram realizadas pelo programa SAS (STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM, 1996).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análises Químicas

Através das análises químicas (teor alcoólico, intensidade de cor, compostos fenólicos e glicerol) foi possível realizar uma caracterização básica das amostras de cachaça envelhecidas em barris de carvalho de diferentes espécies, queima e quantidades de uso.

Os tratamentos apresentaram variações no teor alcoólico (% v/v) durante o período de monitoramento do envelhecimento (Tabela 7). Segundo Lima 1983, alteração do teor alcoólico e redução do volume de destilado envelhecido ocorrem devido à evaporação de voláteis através das fibras da madeira dos barris. A mistura hidroalcoólica pode também variar pela perda maior ou menor de álcool em relação à água ou serem influenciadas pela ventilação, temperatura e umidade ambiente do local de envelhecimento.

Tabela 7 - Médias e desvios-padrão obtidos de teor alcoólico (%v.v⁻¹) das amostras de cachaças envelhecidas em diferentes espécies de carvalho, intensidades de queima e quantidade de uso.

Quantidade de uso	Espécie	Meses					
		1	3	6	9	12	
2º Uso	NM	59,42 ± 1,10	51,27 ± 0,55	57,97 ± 0,46	56,10 ± 0,50	49,01 ± 0,59	
	NF	55,70 ± 0,00	55,76 ± 0,34	55,56 ± 0,69	54,87 ± 0,54	55,16 ± 0,01	
	TM	56,23 ± 0,29	53,74 ± 1,53	56,06 ± 0,27	55,00 ± 0,64	54,25 ± 1,55	
Extenso Uso	-	38,21 ± 0,63	41,05 ± 2,12	40,54 ± 2,43	40,68 ± 2,36	41,89 ± 0,60	

FM (carvalho francês queima média); FF (carvalho francês queima forte); AM (carvalho americano queima média) e EXT (carvalho americano de extenso uso).

Na Figura 11 é possível observar que em todos os tratamentos houve variações nos valores de teor alcoólico durante os 12 meses analisados, com ligeiro decréscimo nos teores dos barris de segundo uso, o que faz com que o teor alcoólico diminua nos primeiros momentos e retorne lentamente com o passar do tempo. Deve-se ao fato de que a molécula de álcool, por ser mais volátil, é absorvida com mais facilidade que a molécula da água. Deve-se, ainda, considerar o teor de álcool que pode ser perdido por evaporação para o ambiente (SINGLETON, 1995).

Figura 11 – Teor alcoólico das cachaças envelhecidas em diferentes espécies de carvalho, intensidades de queima e quantidade de uso. FM (carvalho francês queima média); FF (carvalho francês queima forte); AM (carvalho americano queima média) e EXT (carvalho americano de extenso uso).

A Tabela 8 apresenta a intensidade de cor no decorrer dos 12 meses de envelhecimento das cachaças armazenadas nos barris de diferentes espécies de carvalho e quantidades de uso.

As diferentes espécies de carvalho apresentaram aumento na intensidade de cor da cachaça ao longo do ano em que foram avaliados. Os tonéis de extenso uso mantiveram sua coloração em níveis menores e sem ganhos expressivos (Figura 12), quando comparados com os demais tratamentos. Os tonéis de carvalho francês com queima do barril em nível forte foram os que proporcionaram maior intensidade de cor, com aumento de cerca de 4 vezes na medida da cor ao final do período avaliado. Esse resultado corrobora com estudo realizado por Bortoletto (2016), no qual foi avaliado a intensidade de cor de cachaças envelhecidas por 2 anos em barris novos de carvalho de diferentes espécies e intensidades de queima, e que teve como efeito cores mais intensas nas amostras de carvalho francês e queima forte.

A concentração de compostos fenólicos aumentou em todos os tratamentos. Com relação às diferentes espécies, observa-se que, independente da intensidade da queima, o carvalho francês apresentou os maiores valores de compostos fenólicos no período analisado (Tabela 7). Sendo que a cachaça do carvalho francês queima forte foi que encerrou a maturação com o maior percentual de aumento, cerca de 5 vezes. Marco et al. (1994), ao estudarem a composição química de tonéis de carvalho francês e americano, também observaram que o carvalho francês possuiu maior concentração de fenólicos totais extraíveis que o carvalho americano. As menores concentrações foram obtidas nos toneis de extenso

uso, com aumento de apenas 2 vezes durante o período. Ao comparar os barris de extenso e segundo uso, é possível observar diferença expressiva na concentração de compostos fenólicos, constatando uma possível estabilização das extrações de fenólicos ou a necessidade de permanência da cachaça por mais tempo nos toneis de extenso uso (Figura 12).

Tabela 8 - Médias e desvios-padrão obtidos na análise de cor (abs. 420 nm) e compostos fenólicos (mg/L) das amostras de cachaças envelhecidas em diferentes espécies de carvalho, intensidades de queima e quantidade de uso.

Tratamentos	Cor (abs. 420 nm)			Compostos fenólicos totais (mg/L)		
	1 Mês	6 Meses	12 Meses	1 Mês	6 Meses	12 Meses
Controle	0,03 ± 0,00	-	-	1,02 ± 0,01	-	-
FF	0,08 ^a ± 0,01	0,18 ^a ± 0,02	0,31 ^a ± 0,03	4,35 ^b ± 0,84	11,61 ^a ± 1,30	20,96 ^a ± 2,13
FM	0,08 ^a ± 0,00	0,13 ^b ± 0,03	0,24 ^{ab} ± 0,05	6,46 ^a ± 0,02	10,17 ^{ab} ± 1,74	21,60 ^a ± 5,27
AM	0,07 ^a ± 0,01	0,11 ^{bc} ± 0,00	0,20 ^b ± 0,00	4,40 ^b ± 0,76	8,52 ^b ± 0,04	17,49 ^a ± 0,53
EXT	0,06 ^b ± 0,00	0,06 ^c ± 0,01	0,08 ^c ± 0,00	2,46 ^c ± 0,06	3,00 ^c ± 0,33	4,07 ^b ± 0,66
Média	0,07 ± 0,01	0,12 ± 0,02	0,21 ± 0,02	4,42 ± 0,44	9,09 ± 0,73	16,03 ± 2,20

Médias seguidas por letras iguais na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

FM (carvalho francês queima média); FF (carvalho francês queima forte); AM (carvalho americano queima média) e EXT (carvalho americano de extenso uso).

De acordo com a análise estatística, no primeiro mês as cachaças envelhecidas em barris de carvalho francês queima média apresentaram a maior média e diferiram estatisticamente das demais amostras, no entanto, no sexto mês o carvalho francês queima média não diferiu estatisticamente do carvalho francês queima forte e nem do carvalho americano queima média. No final do período avaliado somente as amostras envelhecidas em barris de extenso uso diferiram estatisticamente das demais (Tabela 8). Resultados corroboram com estudo realizado por Campos et al. (2004) que observaram a composição fenólica de cachaças armazenadas em barris de diferentes madeiras submetidas ao tratamento térmico, verificando que houve mudanças significativas na incorporação dos compostos fenólicos provenientes das madeiras submetidas ao tratamento.

Figura 12 – Coloração e concentração de compostos fenólicos totais das cachaças envelhecidas em diferentes espécies de carvalho, intensidades de queima e quantidade de uso. FM (carvalho francês queima média); FF (carvalho francês queima forte); AM (carvalho americano queima média) e EXT (carvalho americano de extenso uso).

A concentração de glicerol nas cachaças aumentou com o tempo de envelhecimento, corroborando com dados de Lee et al (2001), que observou que o líquido recém-distilado possui pouca concentração de glicerol devido ao elevado ponto de ebulição desta molécula (290°C), sendo originado pela transesterificação dos triglicerídeos da madeira, que libera ácidos graxos e glicerol, ao longo do envelhecimento (LEE et al, 2001). Os barris de extenso uso apresentaram a menor concentração de glicerol (Figura 13). Elevadas concentrações de glicerol podem indicar longo tempo de envelhecimento em barril de madeira e contribuem para a qualidade sensorial da bebida. As cachaças apresentaram pouca diferença entre a espécie da madeira e a intensidade de queima do barril, assim como nos resultados obtidos por Bortoletto (2016), no qual barris de carvalho de primeiro uso foram testados e as

aguardentes não apresentaram diferenças entre a espécie da madeira ou da intensidade de queima do barril.

Figura 13 – Concentração de glicerol em cachaças envelhecidas em diferentes espécies de carvalho, intensidades de queima e quantidade de uso. FM (carvalho francês queima média); FF (carvalho francês queima forte); AM (carvalho americano queima média) e EXT (carvalho americano de extenso uso).

As cachaças envelhecidas em barris de queima forte apresentaram aumento mais expressivo nos primeiros 3 meses. Já as cachaças dos barris de queima média apresentaram valores parecidos entre si e menores em relação aos barris de queima forte nos 6 primeiros meses. Porém, nos 6 últimos meses, as cachaças maturadas nos barris americanos de tosta média tiveram queda nas suas concentrações em relação aos europeus de queima média (Figura 13). Elevadas concentrações de glicerol podem indicar longo tempo de envelhecimento em barril de madeira e contribuem para a qualidade sensorial da bebida (BORTOLETTO, 2016).

Tabela 9 - Médias obtidas na análise de glicerol (mg/L) das amostras de cachaças envelhecidas em diferentes espécies de carvalho, intensidades de queima e quantidade de uso.

Glicerol					
Tratamentos	1 mês	3 Meses	6 Meses	9 Meses	12 Meses
Controle	5,37 ± 0,01	-	-	-	-
FF	8,17 ^b ± 0,47	10,74 ± 0,43	13,10 ^a ± 0,74	15,10 ± 0,94	16,63 ^{ab} ± 2,03
FM	10,95 ^a ± 1,04	12,72 ± 0,23	13,09 ^a ± 0,59	14,27 ± 0,69	20,04 ^a ± 0,93
AM	10,01 ^{ab} ± 0,97	10,69 ± 0,19	13,73 ^a ± 0,26	17,12 ± 1,14	18,73 ^a ± 0,47
EXT	8,49 ^b ± 0,88	9,42 ± 0,74	12,63 ^a ± 0,35	12,31 ± 0,23	14,48 ^b ± 1,84
Média	9,40	10,89	13,14	14,70	16,34

Médias seguidas por letras iguais na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

De acordo com a análise de variância, no primeiro mês as amostras de cachaça envelhecidas em carvalho europeu diferiram estatisticamente devido à diferente intensidade de queima, porém, barris com mesma queima não apresentaram diferença estatística (Tabela 9). No sexto mês, as amostras não apresentaram diferença estatística e ao final dos doze meses de avaliação observou-se que barris de mesmo nível de queima não diferem estatisticamente entre si e que barris de extenso uso não diferiram do carvalho europeu tosta forte. A viscosidade ou oleosidade do destilado é modificada notadamente com o envelhecimento e está ligada diretamente à concentração de glicerol presente na cachaça, demonstrando assim grande importância sensorial (PIGGOTT et al, 1989).

5.2. Análises cromatográficas

5.2.1. Compostos Voláteis

A Instrução Normativa 13 do MAPA (BRASIL, 2005) determina os limites para os compostos voláteis presentes na cachaça. No presente estudo, todas as cachaças analisadas apresentaram todos os parâmetros dentro dos limites estabelecidos pela legislação, com exceção do Furfural e do 5-HMF.

Durante o envelhecimento de bebidas destiladas é possível observar aumentos de acidez, de cor e das concentrações de ésteres, aldeídos, furfural, álcoois superiores, coeficiente de congêneres e compostos fenólicos. No entanto, ocorre a diminuição das concentrações de álcool metílico e de álcool etílico (PARAZZI et al., 2008; MIRANDA et al., 2008).

Os aldeídos (acético, butírico, isobutírico, fórmico, valérico e capróico) atuam na composição do *flavor* da cachaça e concentram-se na fração “cabeça” do processo de destilação (YOKOYA, 1995). Aldeídos são produtos intermediários da oxidação do álcool e

durante o envelhecimento ocorre um ligeiro aumento da sua concentração, porém, sua elevação não obedece a uma proporcionalidade definida, já que tais compostos podem também ser oxidados a ácidos (LIMA,1992; BORRAGINI, 2009). Ao longo dos meses analisados, as concentrações de acetaldeído diminuíram. Os barris de extenso uso proporcionaram o maior decréscimo na concentração, reduzindo 40% comparado ao primeiro mês (Tabela 10). Segundo Dias (2009) o extrato de carvalho favorece a oxidação do destilado, formando acetaldeído a partir do etanol. Aldeídos com até oito átomos de carbono possuem aromas desagradáveis e aldeídos com mais de dez átomos de carbono conferem sabor e aroma agradáveis à bebida (BRAGA, 2006). No entanto, elevadas concentrações de aldeídos são normalmente prejudiciais para a qualidade de bebidas destiladas. Ao final dos 12 meses de envelhecimento, a média da concentração de acetaldeído diminuiu em todas as amostras, independente da quantidade de uso do barril, da queima aplicada ou da espécie da madeira (Figura 16). As cachaças envelhecidas em barris de extenso uso diferiram estatisticamente das demais amostras no final do período avaliado, apresentando a menor concentração de acetaldeído. Os aldeídos oxidam-se com facilidade, convertendo-se nos ácidos correspondentes, como por exemplo, o acetaldeído, que se converte em ácido acético. Os aldeídos fenólicos, provenientes da madeira, convertem-se nos ácidos fenólicos correspondentes. E em uma etapa seguinte ocorre a esterificação desses ácidos com o etanol, processo que requer de um a dois anos (MAIA; CAMPELO, 2005).

Segundo Yokoya (1995) os ésteres podem ser originados através de reações de esterificação entre um ácido e um álcool. Os ésteres são produzidos durante a fermentação pelas leveduras e também durante o envelhecimento pela esterificação de ácidos graxos com etanol, sendo o acetato de etila o componente majoritário deste grupo (FARIA et al., 2003) e responsável pelo odor agradável das bebidas envelhecidas (LITCHEV, 1989). Além disso, o envelhecimento acelera as reações oxidativas no destilado, aumentando a concentração de ésteres aromáticos que influenciam a qualidade do buquê da bebida (BORTOLETTO, 2016). Os barris de segundo uso aumentaram a concentração de acetato de etila em todas as amostras durante o tempo de envelhecimento (Figura 16). As amostras dos barris de carvalho francês apresentaram maiores as concentrações de ésteres (48,72 mg/100ml AA) (Tabela 10). Os barris de extenso uso comportaram-se de forma contrária aos barris de segundo uso, diminuindo a concentração do acetato de etila em 67% em comparação ao primeiro mês. As tostas do carvalho francês (média e forte) diferenciaram-se quanto à concentração de acetato de etila, sendo que queima média foi 32% menor que a queima forte. Segundo Alcarde et al.

(2010a) o envelhecimento da aguardente proporciona um aumento da concentração de ésteres, devido, principalmente, às reações de esterificação entre os álcoois e os ácidos da bebida. Os destilados envelhecidos adquirem uma concentração de ésteres mais elevadas e, conseqüentemente, um aroma mais agradável, sendo assim, são consideradas responsáveis pelo desenvolvimento do aroma de bebidas destiladas (LIMA, 1992; BORRAGINI, 2009).

O metanol e os álcoois 1-butanol e 2-butanol são considerados contaminantes segundo a legislação brasileira e tem seus limites determinados para garantir a qualidade da cachaça (BRASIL, 2005). Os três álcoois permaneceram dentro dos limites estabelecidos pela legislação em todas as amostras. A presença de metanol em bebidas destiladas ocorre naturalmente como produto secundário no processo de fermentação, e, em pequenas quantidades, não oferece risco à saúde do consumidor. Na cachaça, o metanol é formado principalmente quando não se tem o cuidado de separar, por filtração, os bagacinhos que se passam ao caldo no momento da moagem, pois estes fragmentos são ricos em pectina (BOGUSZ JUNIOR, 2006). As concentrações de metanol, independente da quantidade de uso, da queima aplicada e da espécie do barril utilizado, não apresentaram variação significativa no decorrer do período analisado (Figura 16; 17). Os álcoois 1-butanol e o 2-butanol são produzidos por bactérias presentes no vinho, majoritariamente durante o intervalo de tempo entre a fermentação e a destilação. A falta de Boas Práticas de Fabricação (BPF), principalmente na sala de fermentação, pode levar a essa contaminação. E não é possível eliminar esses álcoois através de cortes de frações do destilado (ALCARDE, 2014). O comportamento das cachaças para esses dois compostos (1-butanol e 2-butanol) foi semelhante, independente da quantidade de uso do barril, da queima aplicada ou da espécie da madeira, não apresentando diferença significativa no período analisado (Tabela 10).

Os álcoois superiores também chamados de óleo fusel possuem mais de dois átomos de carbono e são formados durante o processo de fermentação. Os álcoois superiores são expressos pela soma dos álcoois 1-propanol, isobutanol e isoamílicos. A legislação não define uma concentração mínima para os álcoois superiores, mas estabelece o máximo de 360 mg/100ml AA (BRASIL, 2005a). De acordo com Cardoso (2006) os álcoois com até cinco átomos de carbono contribuem para a formação do buquê aromático, destacando os álcoois amílico e propílico e seus isômeros. No entanto, o excesso de álcoois superiores interfere negativamente no valor comercial e na qualidade da aguardente. Estes álcoois são provenientes de reações de degradação de aminoácidos presentes no mosto, que, por sua vez, são formados pela hidrólise de proteínas da cana-de-açúcar. As reações de formação dos álcoois superiores são desencadeadas por alguns aminoácidos como, por exemplo, o álcool

isoamílico a partir da l-leucina e o álcool isobutílico a partir da valina, os quais apresentam odores característicos frequentemente encontrados em bebidas (YOKOYA, 1995). As concentrações de álcoois (1-propanol, isobutanol e isoamílico) de cada tratamento apresentou poucas variações durante o período de maturação avaliado, mantendo suas concentrações praticamente estáveis (Figura 14; 17). Independentemente da queima, barris de carvalho americano não diferiram estatisticamente de barris de carvalho francês. Porém houve diferença estatística significativa entre os barris de segundo uso, quando comparados com os de extenso uso. O teor dos álcoois superiores não se altera muito com o envelhecimento e um possível ligeiro aumento é simplesmente relacionado com a redução da graduação alcoólica. Os álcoois superiores presentes em uma cachaça podem ser reduzidos na destilação com a separação da cabeça do destilado (LIMA, 1992; BORRAGINI, 2009). A amostra de cachaça envelhecida em carvalho francês tosta forte e carvalho americano tosta média apresentaram concentrações acima do limite da legislação (máximo de 360mg/100ml de AA) no 12º mês de envelhecimento, sendo de 371,21 mg/100ml AA no carvalho francês tosta forte e 362,42 mg/100ml AA no carvalho americano (Tabela 10).

Figura 14 – Concentração de álcoois superiores em cachaças envelhecidas em diferentes espécies de carvalho, intensidades de queima e quantidade de uso. Sendo que, 2ºUso-FM (carvalho francês queima média); 2ºUso-FF (carvalho francês queima forte); 2ºUso-AM (carvalho americano queima média) e EXT (carvalho americano de extenso uso).

A acidez na cachaça é expressa pela concentração de ácido acético e este, em nível elevado, é considerado um defeito sensorial. Os ácidos reagem com os álcoois presentes, formando ésteres que contribuem para o aroma, sendo assim é um importante parâmetro que correlaciona as características sensoriais de bebidas alcoólicas destiladas (BOGUSZ JUNIOR, 2006). No entanto, a acidez pode promover sabor indesejado e, principalmente, é indicativo de contaminação microbiana advinda de falta de assepsia no processo de produção (VARGAS & GLORIA, 1995). A acidez pode ser proveniente tanto do processo de produção como do envelhecimento (LITCHEV, 1989). Segundo Nykanen & Nykanen, 1991 a maior parte dos ácidos orgânicos presentes no destilado, cerca de 60 a 95% da acidez total, é representada pelo ácido acético. Todas as amostras, independentemente do tipo do barril, apresentaram aumento na acidez, e não diferiram estatisticamente entre si, porém, permaneceram muito abaixo do limite da legislação (máximo de 150 mg/100ml AA) (Figura 17). As cachaças envelhecidas nos tonéis de extenso uso apresentaram, em média, uma porcentagem de acidez maior que as demais (51,99 mg/100mL AA) (Tabela 10). Devido à elevação do teor de ácido acético, que é formado pela oxidação do etanol e do acetaldeído, e em decorrência de extração de ácidos da madeira e do aumento da acidez volátil ao longo do processo, a acidez total de uma bebida eleva-se com o envelhecimento (LIMA, 1992; BORRAGINI, 2009). O contato prolongado com a madeira pode acarretar, dependendo das condições do barril, um aumento indesejável da acidez volátil, levando a uma maior extração de componentes, que, em excesso, podem incorporar um sabor amargo à bebida (AQUINO et al., 2006).

O furfural e o 5-hidroximetilfurfural são provenientes da decomposição química dos carboidratos presentes no vinho de cana. São aldeídos formados pela pirolisação da matéria orgânica, como por exemplo, o uso de cana queimada para a produção da bebida e a presença de resíduos de leveduras, de açúcares e de bagacilhos, durante o aquecimento do vinho na destilação. O controle adequado da temperatura durante a destilação e o corte da fração “cauda” podem ajudar na diminuição desses compostos (ALCARDE et al, 2014b). Eles também são oriundos da madeira dos barris, resultante da ação de ácidos sobre pentoses e seus polímeros (hemiceluloses) (YOKOYA, 1995). A concentração destes compostos aumentou expressivamente nas amostras envelhecidas nos barris de segundo uso, ficando acima do limite legal (máximo de 5mg/100 ml AA). A cachaça maturada em carvalho francês queima forte apresentou o maior aumento na concentração (22,32 mg/100mL AA) (Tabela 10). As amostras de extenso uso mantiveram concentrações constantes, dentro dos limites da legislação e diferiram estatisticamente das amostras de segundo uso (Figura 17).

Durante os meses analisados, os congêneres voláteis das amostras permaneceram dentro dos limites estabelecidos e obtiveram aumento nas suas concentrações (Tabela 10). As cachaças envelhecidas nos barris de segundo uso apresentaram concentração maior que as dos barris de extenso uso ao final dos 12 meses de envelhecimento (Figura 15). As tostas do carvalho europeu (média e forte) diferenciaram as cachaças quanto à concentração de congêneres totais, sendo que as cachaças envelhecidas em barris de tosta média apresentaram concentração 21% menor que as envelhecidas em barris de tosta forte.

Figura 15 – Concentração de compostos voláteis em cachaças envelhecidas em diferentes espécies de carvalho, intensidades de queima e quantidade de uso. Sendo que, 2ºUso-FM (carvalho francês queima média); 2ºUso-FF (carvalho francês queima forte); 2ºUso-AM (carvalho americano queima média) e EXT (carvalho americano de extenso uso).

Figura 16 – Concentração (mg/100 mL de álcool anidro) dos congêneres voláteis nos tratamentos 2°Uso-FM (carvalho francês queima média); 2°Uso-FF (carvalho francês queima forte); 2°Uso-AM (carvalho americano queima média) e EXT (carvalho americano de extenso uso) durante o envelhecimento em diferentes espécies de carvalho, intensidades de queima e quantidade de uso.

Figura 17 – Concentração (mg/100 mL de álcool anidro) dos congêneres voláteis nos tratamentos 2ºUso-FM (carvalho francês queima média); 2ºUso-FF (carvalho francês queima forte); 2ºUso-AM (carvalho americano queima média) e EXT (carvalho americano de extenso uso) durante o envelhecimento em diferentes espécies de carvalho, intensidades de queima e quantidade de uso.

Tabela 10- Concentração (mg/100 mL de álcool anidro) e desvio padrão dos compostos voláteis da cachaça ao longo do envelhecimento em diferentes espécies de carvalho, intensidades de queima e quantidade de uso.

Congêneres Voláteis													
Tempo (Meses)	Tratamentos	Acetaldeído	Acetato de Etila	Metanol	2-Butanol	1-Propanol	Iso-Butanol	1-Butanol	Álcool Iso-Amílico	Ácido Acético	Furfural	Alcoóis Superiores*	Total de Congêneres Voláteis **
0	Controle	22,37±2,42	36,79±1,21	3,26±1,71	0,66±0,27	48,43±4,85	38,62±10,48	0,90±0,01	149,05±8,56	35,90±9,94	3,64±2,57	236,10±7,70	339,64±5,85
1	FF	16,22 ^b ±0,54	31,50 ^c ±0,80	2,71 ^b ±0,4	0,29 ^b ±0,01	53,61 ^b ±0,81	49,97 ^b ±0,83	0,87 ^b ±0,01	222,19 ^b ±3,67	24,99 ^c ±0,09	7,84 ^a ±0,60	326,92 ^b ±5,31	402,65 ^b ±7,57
	FM	17,25 ^{ab} ±0,13	35,52 ^b ±2,20	0,86 ^c ±0,12	0,29 ^b ±0,01	53,85 ^b ±0,51	50,12 ^b ±0,51	0,88 ^{ab} ±0,01	221,07 ^b ±2,72	27,32 ^b ±0,31	5,47 ^b ±0,33	326,19 ^b ±3,74	407,15 ^b ±6,00
	AM	16,47 ^b ±0,27	36,22 ^{ab} ±0,75	1,29 ^c ±0,24	0,3 ^b ±0,00	56,32 ^a ±0,09	52,44 ^a ±0,18	0,92 ^a ±0,01	230,95 ^a ±0,27	27,25 ^b ±1,44	7,72 ^a ±0,38	340,93 ^a ±0,55	422,16 ^a ±2,06
	EXT	18,15 ^a ±0,70	38,80 ^a ±0,12	3,54 ^a ±0,15	0,64 ^a ±0,02	48,22 ^c ±0,57	40,49 ^c ±0,69	0,88 ^{ab} ±0,03	152,72 ^c ±0,64	47,14 ^a ±0,40	4,23 ^b ±0,03	242,95 ^c ±0,76	350,89 ^c ±0,65
3	FF	16,82±0,07	42,53±0,10	3,4±0,04	0,28±0,00	54,87±0,03	51,27±0,02	0,89±0,0	228,16±0,31	31,54±0,64	12,56±2,27	334,31±0,31	442,36±1,86
	FM	17,34±0,41	38,17±1,48	3,1±0,12	0,14±0,15	53,55±0,86	49,34±1,48	0,86±0,03	217,2±8,65	28,39±0,84	6,85±0,11	320,11±10,99	414,99±11,18
	AM	16,55±0,26	41,31±0,20	3,33±0,03	0,3±0,01	54,74±0,35	50,72±0,57	0,88±0,01	223,9±3,39	32,24±1,19	10,39±0,69	329,38±4,31	434,43±3,74
	EXT	17,4±2,18	41,19±1,98	3,57±0,13	0,67±0,04	50,04±1,07	41,72±0,81	0,88±0,02	163,11±3,45	48,34±3,23	3,87±0,22	254,88±3,68	370,85±3,66
6	FF	14,55 ^b ±0,10	45,62 ^a ±0,14	3,66 ^a ±0,06	0,31 ^b ±0,00	55,2 ^a ±0,04	51,43 ^{ab} ±0,03	0,9 ^a ±0,00	230, ^{01a} ±0,44	33,5 ^b ±0,90	16,92 ^a ±3,20	337,85 ^{ab} ±0,43	436,15 ^a ±2,63
	FM	14,26 ^b ±0,41	45,3 ^a ±0,59	3,32 ^c ±0,08	0,31 ^b ±0,01	55,38 ^a ±0,04	51,75 ^a ±0,19	0,91 ^a ±0,00	231,37 ^a ±0,80	30,1 ^{3b} ±1,22	8,67 ^b ±0,02	339,72 ^a ±0,95	432,74 ^{ab} ±1,34
	AM	13,86 ^b ±0,09	43,72 ^a ±0,40	3,47 ^{bc} ±0,04	0,29 ^b ±0,01	54,48 ^a ±0,21	50,73 ^b ±0,24	0,89 ^a ±0,01	226,08 ^a ±1,64	32,5 ^b ±0,70	14,44 ^a ±1,91	332,47 ^b ±2,09	426,59 ^b ±0,05
	EXT	16,01 ^a ±0,76	40,56 ^b ±2,06	3,59 ^{ab} ±0,14	0,67 ^a ±0,04	50,07 ^b ±0,57	41,71 ^c ±1,23	0,88 ^a ±0,01	162,93 ^b ±2,18	51,99 ^a ±7,81	4,56 ^b ±0,31	256,26 ^c ±1,50	368,62 ^c ±5,50
9	FF	14,28±0,18	42,61±0,56	3,84±0,04	0,29±0,01	54,48±0,06	50,67±0,06	0,87±0,00	228,09±1,21	38,24±0,31	13,32±2,68	333,25±1,21	446,72±3,91
	FM	13,39±0,37	40,51±0,48	3,41±0,1	0,30±0,00	54,88±0,08	51,51±0,04	0,91±0,00	233,25±0,00	35,38±2,11	5,76±0,04	339,64±0,04	439,32±3,05
	AM	13,64±0,1	40,90±0,46	3,62±0,05	0,29±0,01	54,22±0,58	50,42±0,45	0,87±0,00	225,91±0,74	37,81±1,11	9,87±1,61	330,56±1,77	437,56±5,12
	EXT	15,92±0,50	40,69±13,70	3,62±2,13	0,67±0,15	50,48±2,83	42,10±0,60	0,90±0,09	163,86±10,48	53,20±7,37	3,99±0,30	256,46±8,83	375,46±13,43
12	FF	12,52 ^a ±0,48	48,73 ^a ±3,80	3,39 ^{ab} ±0,02	0,52 ^b ±0,04	64,81 ^a ±4,37	58,55 ^a ±4,61	1,12 ^a ±0,08	247,85 ^a ±19,13	49,06 ^b ±5,14	22,73 ^a ±3,33	371,21 ^a ±28,11	506,97 ^a ±40,96
	FM	11,90 ^a ±0,06	32,80 ^b ±1,74	3,82 ^b ±0,06	0,44 ^b ±0,02	55,82 ^b ±1,51	46,55 ^b ±1,92	0,92 ^b ±0,02	188,35 ^b ±7,26	52,38 ^b ±1,14	11,32 ^b ±0,24	290,72 ^b ±10,69	402,38 ^b ±11,08
	AM	12,40 ^a ±0,13	47,40 ^a ±2,92	3,7 ^b ±0,11	0,52 ^b ±0,02	64,39 ^a ±2,92	57,62 ^a ±3,54	1,13 ^a ±0,05	240,42 ^a ±14,19	47,25 ^b ±0,86	18,09 ^a ±1,97	362,42 ^a ±20,65	490,47 ^a ±24,77
	EXT	10,83 ^b ±0,52	12,98 ^c ±1,10	4,19 ^a ±0,24	0,79 ^a ±0,09	47,01 ^c ±2,88	33,15 ^c ±2,20	0,85 ^b ±0,04	127,07 ^c ±6,44	60,83 ^a ±3,23	4,81 ^c ±0,00	207,23 ^c ±11,52	297,72 ^c ±10,29
Média		14,31	41,18	3,63	0,39	53,52	48,68	0,89	212,78	41,16	8,24	314,98	424,77
Legislação		30	200	20	10	-	-	3	-	150	5	360	650

Médias seguidas por letras iguais na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

* soma de 1-propanol, isobutanol e álcool isoamílico

** soma de acetaldeído, acetato de etila, alcoóis superiores, ácido acético e furfural

5.2.2. Compostos de Maturação

A maturação de bebidas é um processo lento, capaz de transformar um destilado novo em uma bebida com características físico-químicas e perfil aromático superiores. Os congêneres de maturação são compostos fenólicos de baixo peso molecular, considerados como marcadores de envelhecimento em bebidas alcoólicas. Esses compostos, derivados das macromoléculas da madeira, proporcionam sabor e aroma característicos em bebidas alcoólicas envelhecidas (BORTOLETTO; ALCARDE, 2013).

Muñoz-Muñoz et al. (2008) destacou a importância de se desenvolver métodos de análise para marcadores de envelhecimento em bebidas destiladas, pois constatou, por meio da análise de 11 compostos marcadores de envelhecimento em tequilas, uma diferenciação entre as bebidas submetidas a diferentes tempos de armazenamento em tonéis de carvalho.

As cachaças envelhecidas em barris de carvalho francês de segundo uso tosta média (NM) e forte (NF) apresentaram maiores concentrações de ácido gálico que a cachaça envelhecida em carvalho americano (TM). Sendo assim, as espécies diferiram estatisticamente entre si, porém ao observar os tipos de tosta na mesma espécie, não houve diferença significativa (Tabela 11). A cachaça envelhecida em barris de carvalho de extenso uso apresentou as menores concentrações desse composto (Figura 10). Ao observar as concentrações de ácido gálico, é possível distinguir, portanto, a espécie, a origem da madeira e a quantidade de uso dos barris. Resultados corroboram com Bortoletto (2016), que comparou cachaças envelhecidas por 2 anos em barris novos de carvalho de diferentes espécies e intensidades de tosta, e que teve como resultado concentrações maiores de ácido gálico nas amostras de carvalho francês do que no carvalho americano, independentemente da intensidade de tosta.

O furfural e 5-hidroximetilfurfural contribuem para a cor característica dos destilados envelhecidos e, em baixas concentrações, originam notas aromáticas agradáveis de madeira queimada e amêndoas (CHATONNET; BOIDRON, 1988). O processo de envelhecimento da aguardente acresce as concentrações desses compostos, visto que são derivados das macromoléculas constituintes da madeira. Para o furfural, a cachaça maturada em carvalho francês tosta forte obteve a maior concentração (10,99 mg/L), 6 vezes maior do que a do barril de extenso uso (1,77 mg/L). O 5-HMF nas cachaças dos barris de extenso uso apresentaram resultados constantes durante os 12 meses de envelhecimento. O carvalho francês tosta forte também apresentou resultado 6 vezes maior que o barril de extenso uso

para o 5-HMF. Esse aumento reflete a degradação do açúcar que ocorre durante a tosta dos barris, por isso a presença de furfural e 5-HMF foi maior nas amostras armazenadas em barris com tosta forte (Tabela 11) (Figura 20).

O armazenamento em toneis de madeira queimada pode melhorar a qualidade de uma bebida destilada envelhecida devido ao impacto sensorial favorável ocasionado pelo aumento da permeabilidade da madeira, que facilita a fragmentação da estrutura celular e a reorganização da estrutura lignocelulósica, resultando em maior extração pelo destilado e promovendo a degradação de taninos, ligninas, hemiceluloses e celulose, a formação de novos compostos pelo aquecimento e sua rápida dissolução no destilado (BORTOLETTO, 2016).

Em um estudo realizado por Hale et al., (1999) sobre as características microscópicas do carvalho queimado em diferentes intensidades e dos parâmetros de maturação, como a secagem ou cura da madeira, foi identificado que o comportamento do carvalho queimado pode ser influenciado pelo tempo de amadurecimento da madeira e por produtos de caramelização (furfural e 5-HMF), que aumentam de acordo com o período em que a madeira passou pelo tempo de cura/secagem, sendo maximizados em queima média.

As macromoléculas estruturais da madeira (celulose, hemicelulose e lignina), são responsáveis pela transformação do destilado e estão diretamente ligados à geração dos marcadores de envelhecimento, sendo a lignina a macromolécula com maior potencial para gerar esses congêneres (BORTOLETTO; ALCARDE, 2013). Composta por uma estrutura de blocos denominados guaiacil e siringil, a lignina gera dois diferentes grupos de congêneres, sendo o coniferaldeído, a vanilina e o ácido vanílico originados da estrutura guaiacil, e o sinapaldeído, o siringaldeído e o ácido sirínico originados da estrutura siringil (PUECH, 1981).

Ao analisar o bloco siringil (sinapaldeído, siringaldeído e ácido sirínico) observou-se que para o período analisado as cachaças maturadas em barris de carvalho de segundo uso americano foram as que apresentaram as maiores concentrações desses compostos, com exceção do composto ácido sirínico, no qual a cachaça envelhecida em barris de carvalho francês tosta forte atingiu valores maiores do que o carvalho americano. Nos barris de extenso uso foi possível observar que os compostos do bloco siringil não apresentaram aumento considerável do 1º mês ao 12º mês (Figura 18; 20) e foram as amostras com os menores valores finais (Tabela 11). Enquanto que para o bloco de compostos guaiacil (coniferaldeído, vanilina e ácido vanílico) nos 12 meses avaliados, independente da espécie e da quantidade de uso dos barris, os valores não apresentaram diferença significativa (Tabela 11). As concentrações nas amostras foram constantes, apresentando pouca variação. Destaque para as

cachaças dos barris de extenso uso, nas quais valores permaneceram semelhantes às demais cachaças analisadas (Figura 18; 21). Com isso, no primeiro ano de envelhecimento os compostos do bloco siringil apresentaram aumento das concentrações muito mais expressivo do que os compostos do bloco Guaiacil (Figura 18).

Segundo Bortoletto (2016) os compostos primários das vias de formação (coniferaldeído e sinapaldeído) tendem à redução após algum tempo de envelhecimento, enquanto que os compostos secundários e terciários (vanilina, siringaldeído, ácido siríngico e ácido vanílico) apresentam um aumento gradual durante a maturação da bebida.

Figura 18 – Concentração dos compostos de envelhecimento em cachaças armazenadas em barris de diferentes espécies de carvalho, intensidades de queima e quantidade de uso. Tratamentos: 2ºUso-FM (carvalho francês queima média); 2ºUso-FF (carvalho francês queima forte); 2ºUso-AM (carvalho americano queima média) e EXT (carvalho americano de extenso uso).

Através de estudo realizado por Alcarde et al (2014) foi possível avaliar a evolução de congêneres em aguardente maturada em toneis de carvalho de 10 litros durante 180 dias e verificou-se que o equilíbrio de ambas as vias de formação dos congêneres foi atingido em torno de 100 dias de envelhecimento. Em estudo semelhante, realizado por Bortoletto (2016), a cinética de absorção pela aguardente de sinapaldeído e coniferaldeído em 3 meses de envelhecimento em toneis de 10 litros foram observados por volta de 10 meses de estadia nos toneis de carvalho francês e americano de 225 litros. Os resultados da presente pesquisa corroboram com os obtidos nesses estudos pois, em torno de 6 meses os barris de segundo uso de carvalho de diferentes espécies apresentaram o mesmo comportamento.

Para o coniferaldeído, as diferentes espécies de carvalho apresentaram diferença estatística significativa, porém, as diferentes quantidades de uso não influenciaram estatisticamente esse composto (Tabela 11). As aguardentes envelhecidas em barris de segundo uso de carvalho americano queima média obtiveram as maiores concentrações de sinapaldeído, enquanto que as menores concentrações foram das amostras de barris de extenso uso. Ao observar a cinética dos aldeídos cinâmicos (coniferaldeído e sinapaldeído) das cachaças envelhecidas em barris de segundo e extenso uso foi possível observar baixas concentrações desses compostos (Figura 20; 21). Isso ocorre, provavelmente, devido ao fato dos barris já terem sido utilizados anteriormente, tendo em vista que esses compostos são os primeiros a serem extraídos durante o envelhecimento. Em estudo realizado por Bortoletto (2016), barris novos de carvalho francês e americano apresentaram em média 15 vezes mais compostos primários (coniferaldeído e sinapaldeído) em comparação com os barris de segundo e extenso usos.

Os aldeídos benzoicos (vanilina e siringaldeído), considerados compostos secundários extraídos da lignina na evolução dos congêneres de maturação, apresentaram cinética crescente de concentração a partir do sexto mês de envelhecimento, sendo que as aguardentes envelhecidas em barris de carvalho americano queima média e francês queima forte obtiveram as maiores concentrações, não diferindo estatisticamente entre si (Tabela 11) (Figura 20; 21).

O ácido vanílico e o ácido sirínico (ácidos benzoicos) são considerados compostos terciários na cinética de evolução dos compostos extraídos da lignina durante a maturação da bebida em barris de madeira. São formados com maior intensidade em etapas mais avançadas de envelhecimento e em barris com maior intensidade de queima interna devido à modulação das fibras da madeira e consequente aumento da porosidade, a qual permite maior oxidação da aguardente. As amostras envelhecidas em barris de carvalho de segundo uso apresentaram

concentrações crescentes desses compostos durante os 12 meses de avaliação, sendo que para o ácido siríngico o carvalho francês queima forte foi o que apresentou maior concentração. As aguardentes envelhecidas em barris de segundo uso e extenso uso não diferiram estatisticamente entre si para o composto ácido vanílico (Figura 20; 21).

A partir da soma dos congêneres de maturação (sinapaldeído, siringaldeído, ácido siríngico, coniferaldeído, vanilina, ácido vanílico, 5-hidroximetilfurfural, furfural e ácido gálico), nota-se que ao final do período analisado o maior valor foi encontrado na cachaça envelhecida em tonéis de segundo uso de carvalho francês queima forte (31,56 mg/L), enquanto que nos toneis de extenso uso, a concentração observada foi de apenas 8,86 mg/L, cerca de 3 vezes menor (Tabela 11). Observa-se que a quantidade de uso e a queima exercem influência de maneira significativa na concentração dos compostos (Figura 19).

Todas as amostras analisadas apresentaram os congêneres de maturação em concentrações acima dos seus respectivos limites de detecção (DL), calculados pelo método cromatográfico empregado (LANÇAS, 2004). O estudo da cinética de formação dos congêneres é importante para a compreensão do processo de envelhecimento de destilados. A evolução e a geração de congêneres ao longo do processo de envelhecimento caracterizam a bebida e podem identificar a maturação (BORTOLETTO, 2016).

Figura 19 – Concentração de congêneres de maturação, ao final dos 12 meses, em cachaças envelhecidas em barris de diferentes espécies de carvalho, intensidades de queima e quantidade de uso. Tratamentos: 2ºUso-FM (carvalho francês queima média); 2ºUso-FF (carvalho francês queima forte); 2ºUso-AM (carvalho americano queima média) e EXT (carvalho americano de extenso uso).

Figura 20 – Concentração de congêneres de maturação durante 12 meses de envelhecimento nos tratamentos 2ºUso-FM (carvalho francês queima média); 2ºUso-FF (carvalho francês queima forte); 2ºUso-AM (carvalho americano queima média) e EXT (carvalho americano de extenso uso).

Figura 21 – Concentração de congêneres de maturação durante 12 meses de envelhecimento nos tratamentos 2ºUso-FM (carvalho francês queima média); 2ºUso-FF (carvalho francês queima forte); 2ºUso-AM (carvalho americano queima média) e EXT (carvalho americano de extenso uso).

Tabela 11 - Congêneres de maturação (mg/L) e desvio padrão das cachaças maturadas de diferentes espécies de carvalho, intensidades de queima e quantidade de uso.

Congêneres Envelhecimento											
Tempo (Meses)	Tratamentos	Ácido Gálico	5HMF	Furfural	Ácido Vanílico	Ácido Siringico	Vanilina	Siringaldeído	Coniferaldeído	Sinapaldeído	Total *
0	Controle	0,52±0,06	0,25±0,02	1,39±0,03	0,24±0,12	0,41±0,07	0,35±0,02	1,84±0,37	0,2±0,01	0,57±0,06	5,77±0,51
1	FF	1,28 ^b ±0,16	0,81 ^{ab} ±0,20	3,56 ^a ±0,47	0,30 ^b ±0,01	0,44 ^a ±0,06	0,34 ^a ±0,04	2,55 ^{ab} ±0,70	0,23 ^b ±0,01	0,82 ^b ±0,09	10,31 ^a ±1,73
	FM	1,93 ^b ±0,04	0,65 ^b ±0,04	2,35 ^b ±0,32	0,31 ^b ±0,02	0,28 ^b ±0,03	0,29 ^a ±0,08	3,05 ^{ab} ±0,49	0,26 ^a ±0,01	0,77 ^{bc} ±0,09	9,86 ^a ±0,98
	AM	1,19 ^b ±0,06	0,87 ^a ±0,05	3,46 ^a ±0,32	0,32 ^b ±0,01	0,41 ^a ±0,03	0,32 ^a ±0,01	3,69 ^a ±1,00	0,23 ^b ±0,01	1,03 ^a ±0,11	11,52 ^a ±1,37
	EXT	0,6 ^c ±0,01	0,22 ^c ±0,0	1,40 ^c ±0,01	0,41 ^a ±0,02	0,32 ^b ±0,02	0,32 ^a ±0,02	2,36 ^b ±0,08	0,22 ^b ±0,0	0,66 ^c ±0,03	6,50 ^b ±0,11
3	FF	2,36±0,3	1,23±0,16	7,01±1,53	0,35±0,08	0,97±0,47	0,55±0,23	4,53±0,85	0,25±0,01	1,15±0,21	18,42±3,83
	FM	2,55±1,03	0,74±0,17	3,51±0,3	0,29±0,01	0,61±0,32	0,38±0,0	3,05±0,15	0,27±0,04	0,81±0,01	12,22±1,41
	AM	1,47±0,43	0,94±0,08	5,59±0,69	0,30±0,03	0,59±0,03	0,41±0,02	4,2±0,28	0,23±0,01	1,12±0,01	14,87±0,84
	EXT	0,68±0,05	0,22±0,01	1,49±0,07	0,33±0,04	0,31±0,04	0,38±0,06	2,58±0,32	0,23±0,01	0,65±0,03	6,89±0,47
6	FF	2,97 ^a ±0,15	1,32 ^a ±0,2	8,12 ^a ±1,88	0,29 ^b ±0,02	1,22 ^a ±0,29	0,54 ^a ±0,11	5,66 ^a ±1,00	0,27 ^{ab} ±0,01	1,28 ^a ±0,21	21,64 ^a ±3,86
	FM	2,82 ^a ±0,80	0,76 ^b ±0,10	3,67 ^b ±0,04	0,31 ^b ±0,02	0,45 ^b ±0,03	0,24 ^b ±0,01	3,79 ^b ±0,2	0,29 ^a ±0,04	0,83 ^b ±0,0	13,15 ^b ±1,15
	AM	2,20 ^a ±0,49	1,13 ^a ±0,18	6,65 ^a ±1,48	0,45 ^a ±0,02	0,95 ^a ±0,01	0,49 ^a ±0,05	5,87 ^a ±0,4	0,24 ^b ±0,01	1,34 ^a ±0,01	19,31 ^a ±1,86
	EXT	0,92 ^b ±0,13	0,23 ^c ±0,0	1,61 ^b ±0,09	0,34 ^b ±0,04	0,36 ^b ±0,05	0,55 ^a ±0,04	3,03 ^b ±0,26	0,26 ^{ab} ±0,01	0,71 ^b ±0,03	8,02 ^c ±0,24
9	FF	3,83±0,12	1,49±0,16	7,32±1,52	0,34±0,00	1,01±0,18	0,74±0,09	7,75±1,0	0,25±0,02	1,54±0,19	24,28±3,29
	FM	3,28±0,73	0,81±0,09	3,23±0,04	0,35±0,00	0,40±0,07	0,41±0,01	4,37±0,26	0,26±0,02	0,9±0,02	14,00±1,14
	AM	3,09±0,52	1,34±0,14	5,42±0,84	0,35±0,02	0,66±0,01	0,72±0,02	8,22±0,0	0,24±0,03	1,75±0,10	21,76±1,62
	EXT	0,94±0,20	0,23±0,00	1,54±0,10	0,34±0,04	0,38±0,02	0,57±0,02	3,32±0,31	0,27±0,05	0,76±0,01	8,36±0,20
12	FF	4,71 ^a ±0,11	1,55 ^a ±0,16	10,99 ^a ±1,84	0,37 ^a ±0,03	1,41 ^a ±0,26	0,95 ^a ±0,15	9,42 ^a ±1,23	0,35 ^a ±0,0	1,81 ^a ±0,25	31,56 ^a ±4,02
	FM	5,19 ^a ±2,11	0,98 ^b ±0,2	4,76 ^b ±0,1	0,63 ^a ±0,26	1,21 ^a ±0,47	0,70 ^{bc} ±0,0	5,53 ^b ±0,17	0,35 ^a ±0,01	1,13 ^b ±0,01	20,49 ^b ±3,32
	AM	3,25 ^{ab} ±1,04	1,32 ^{ab} ±0,24	8,51 ^a ±1,24	0,39 ^a ±0,02	1,11 ^a ±0,11	0,88 ^{ab} ±0,0	9,46 ^a ±0,34	0,29 ^b ±0,02	1,99 ^a ±0,15	27,20 ^{ab} ±2,94
	EXT	1,16 ^b ±0,14	0,24 ^c ±0,01	1,77 ^c ±0,20	0,33 ^a ±0,04	0,35 ^b ±0,05	0,57 ^c ±0,09	3,38 ^c ±0,13	0,30 ^b ±0,01	0,76 ^b ±0,07	8,86 ^c ±0,48
	Média	2,01	0,78	4,01	0,33	0,58	0,46	4,13	0,25	0,97	13,52

Médias seguidas por letras iguais na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

* soma dos congêneres de maturação

5.3. Análise sensorial

A análise sensorial é uma técnica indispensável para avaliação da qualidade de bebidas alcoólicas. Através dela é possível traçar um panorama final das amostras estudadas, observar melhorias e auxiliar no controle da qualidade de bebidas. Foram utilizadas três diferentes metodologias de análise sensorial, cada qual com uma finalidade, para definir o perfil sensorial das cachaças envelhecidas em barris de diferentes quantidades de uso.

A principal forma de avaliar a aceitação de diferentes características pela percepção humana é através da análise sensorial, que tem como objetivo avaliar a correlação entre os componentes responsáveis pelo aroma, sabor, aspecto visual e a qualidade da bebida. A definição das substâncias de impacto sensorial que compõem uma bebida destilada é fundamental no monitoramento da produção, na modificação de suas características e para o controle de sua qualidade (MUÑOZ et. al, 1992).

Para a realização das análises sensoriais foram utilizadas amostras de cachaça envelhecidas em barris novos (1ºUso) de carvalho francês queima média obtidos do projeto FAPESP 2011/23265-2, cachaças envelhecidas em barris de segundo uso (2ºUso) de carvalho francês e em barris de extenso uso (Ext). Foram escolhidas as amostras de carvalho francês com queima média para realizar as análises sensoriais comparativas devido ao fato delas apresentarem valores intermediários durante as análises químicas e quando comparada com as demais amostras estudadas.

5.3.1. Teste de ordenação-preferência

O teste consiste em ordenar, de acordo com a intensidade de um atributo ou preferência, uma série de três ou mais amostras que são apresentadas simultaneamente (ABNT, 1994). O teste de ordenação não quantifica o grau da diferença ou preferência entre amostras (IAL, 2008). Os resultados foram interpretados por meio da tabela para o Teste de Ordenação de Newell e Mac Farlane, que define o valor das diferenças críticas entre os totais de ordenação ao nível de significância 5%.

Conforme mostrado na Tabela 12, as cachaças envelhecidas em barris de primeiro uso obtiveram a maior soma do grau de preferência, enquanto que as cachaças envelhecidas em barris de extenso uso apresentaram a menor somatória do grau de preferência. A análise sensorial mostrou que há diferença significativa na preferência das cachaças envelhecidas

com diferentes quantidades de uso, sendo que somente as amostras envelhecidas em barris de extenso uso apresentaram diferença estatística.

Tabela 12 – Somatória dos valores obtidos com a ordenação dos graus de preferência para as cachaças envelhecidas em barris de diferentes quantidades de uso

	<i>1ºUso</i>	<i>2ºUso</i>	<i>Extenso Uso</i>
Somatória do Grau de Preferência	94 ^a	85 ^a	60 ^b

Letras iguais não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo teste de Friedman

Os resultados das frequências das ordens para cada tratamento (Figura 22) mostram que a cachaça dos barris de primeiro uso apresentou maior frequência na primeira posição. Os barris de segundo uso foram a segunda amostra mais preferida pelos provadores, porém, apresentaram o mesmo valor de frequência da preferência primeira e segunda posição, ou seja, 37,5% dos provadores classificaram a amostra como sendo a mais preferida e outros 37,5% como sendo a segunda amostra mais preferida. Mais da metade dos provadores (55%) considerou as amostras de cachaça de barris com extenso uso como sendo a menos preferida.

Figura 22 – Frequência das ordens na análise sensorial de preferência das cachaças envelhecidas em tonéis de diferentes quantidades de uso.

5.3.2. Teste hedônico de aceitação

Análises sensoriais podem demonstrar as importantes diferenças entre as espécies de carvalho que personalizam o caráter amadeirado, devido à cinética de extração dos compostos da madeira ser diferente para cada condição de uso. A tabela 13 apresenta os resultados obtidos com a análise sensorial usando o teste hedônico de aceitação das cachaças de acordo com a quantidade de uso dos barris, e segundo os parâmetros de análise (cor, sabor, aroma e impressão global).

Tabela 13 - Médias obtidas no teste hedônico de aceitação das amostras de cachaças maturadas em barris de carvalho de diferentes quantidades de uso

<i>Tratamentos</i>	<i>Cor</i>	<i>Aroma</i>	<i>Sabor</i>	<i>Impressão Global</i>
1ºuso	7,10 ^a	6,76 ^a	6,42 ^a	6,66 ^a
2ºuso	7,50 ^a	7,05 ^a	6,55 ^a	6,73 ^a
Extenso uso	6,07 ^b	5,90 ^b	5,47 ^b	5,63 ^b

Letras iguais não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

A partir das análises estatísticas foi possível observar que no teste de aceitação as cachaças envelhecidas em barris de primeiro e segundo uso não diferiram estatisticamente entre si, mas diferiram das cachaças de extenso uso (Tabela 13). As cachaças envelhecidas em barris de primeiro uso obtiveram as maiores médias, e, portanto, a maior aceitação, para todos os atributos avaliados (cor, aroma, sabor e impressão global). As cachaças de extenso uso foram as que obtiveram a menor aceitação (Figura 23).

Figura 23 – Escala hedônica dos atributos avaliados no teste de aceitação para cada tratamento.

5.3.3. Teste sensorial descritivo

5.3.3.1. Grupo A

A coloração de uma bebida afeta a percepção da doçura e do odor (AUVRAY & SPENCE, 2008; SPENCE et al., 2010). Segundo Gottfried e Dolan (2003), "o nariz cheira o que o olho vê". Desta forma, a cor afeta o odor. Por exemplo, Morrot et al. (2001) analisaram vinhos brancos coloridos artificialmente de vermelho e observaram que, especialistas em vinho utilizaram descritores de sabor relacionados ao vermelho, como framboesa ou cereja. O mesmo vinho, sem à adição do corante, não apresentou nenhum dos descritores utilizados anteriormente. Este resultado não é surpreendente, uma vez que a cor da bebida levou esses especialistas à direção errada. O mesmo ocorreu nesse projeto, no qual, os provadores treinados, ao receberem as amostras em copos coloridos demonstraram preferências diferentes do que no momento em que realizaram a avaliação em taças ISO.

A avaliação sensorial descritiva realizada em copos coloridos permitiu diferenciar o perfil sensorial das cachaças para alguns atributos avaliados (Tabela 14, Figura 24). Os atributos “aroma amadeirado” e “aveludado” foram os únicos que diferiram estatisticamente entre si. A percepção para esses dois atributos foi significativamente maior na cachaça envelhecida em barril novo de carvalho (1º uso) diferindo, deste modo, das cachaças envelhecidas em barris de carvalho de 2º uso e de extenso uso. As cachaças envelhecidas em barris de carvalho de 2º e extenso usos não apresentaram diferenças significativas entre si para nenhum dos atributos avaliados (Tabela 14).

Tabela 14: Médias dos valores das avaliações das cachaças envelhecidas em barris de carvalho novo (1º uso), 2º uso e extenso uso, obtidas das análises sensoriais em copos coloridos.

Atributos	Barris de Carvalho		
	1º uso	2º uso	Extenso uso
Aroma amadeirado	8,13 ^a	3,85 ^b	4,61 ^b
Aroma adocicado	4,88 ^a	4,99 ^a	5,10 ^a
Aroma frutado	4,88 ^a	3,41 ^a	4,46 ^a
Aroma especiarias	4,36 ^a	4,39 ^a	5,40 ^a
Gosto doce	5,89 ^a	4,16 ^a	4,01 ^a
Gosto ácido	2,94 ^a	4,15 ^a	4,13 ^a
Gosto amargo	3,04 ^a	2,89 ^a	2,63 ^a
Intensidade do retrogosto	7,20 ^a	5,11 ^a	5,49 ^a
Adstringência	3,51 ^a	3,54 ^a	3,75 ^a
Aveludado	7,06 ^a	3,95 ^b	3,89 ^b

Médias seguidas por letras iguais na mesma linha não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

O período de repouso em barril novo de carvalho (1º uso) proporcionou à cachaça efeitos sensoriais mais intensos, de “aroma amadeirado”, “aroma frutado”, “gosto doce”, “intensidade do retrogosto” e “aveludado” (Figura 24). A sensação de “aveludado” é ocasionada pelos açúcares extraídos da madeira por ação do álcool durante o envelhecimento (SINGLETON, 1995). A “intensidade do retrogosto” é caracterizada pelo prolongamento de sensações, agradáveis ou desagradáveis, após a deglutição do destilado. Em destilados envelhecidos, esse atributo está ligado à presença de compostos fenólicos que são extraídos durante o período de envelhecimento (AYLOTT & MACKENZIE, 2010).

Figura 24: Perfil sensorial de cachaças envelhecidas em barris de carvalho novo (1º uso), 2º uso e extenso uso, obtido das análises sensoriais em copos coloridos.

A avaliação da intensidade do atributo “adstringência” resultou em valores relativamente baixos e muito próximos para as três cachaças envelhecidas. A “adstringência” é considerada um atributo prejudicial à qualidade sensorial da bebida, relacionada à sensação de secura na boca durante a degustação (CARDELLO & FARIA, 1997).

A percepção para o atributo “gosto ácido” foi menor na cachaça envelhecida em barril de carvalho de 1º uso. O aumento da acidez, em ácido acético, durante o envelhecimento, é resultado da oxidação do etanol presente no destilado. A porosidade da madeira intensifica a velocidade das reações oxidativas devido à entrada de oxigênio nos barris (REAZIN, 1981). Além do ácido acético, os ácidos fenólicos (ácido gálico, ácido elágico, ácido sirínico e ácido vanílico) e alguns ácidos orgânicos (principalmente os de cadeia longa – ácido caprílico, cáprico e láurico) são oriundos da madeira e acidificam o destilado durante o processo de envelhecimento (LURTON et al, 2012).

A cachaça envelhecida em barril de extenso uso apresentou maior intensidade em “aroma de especiarias”. Para os atributos “gosto doce”, “gosto ácido”, “gosto amargo”, “intensidade do retrogosto” e “aveludado” a percepção foi semelhante nas cachaças envelhecidas em barris de 2º uso e extenso uso.

5.3.3.2. Grupo B

A melhora sensorial do produto alcançada pelo envelhecimento da aguardente em tonéis de madeira ocorre devido à diminuição significativa do sabor alcoólico e da agressividade da bebida, com simultâneo aumento da doçura e do sabor de madeira (CARDELLO & FARIA, 1999).

A avaliação sensorial descritiva realizada em taças tipo ISO permitiu diferenciar o perfil sensorial das cachaças para quase todos os atributos avaliados (Tabela 15, Figura 25). Os atributos “aroma frutado”, “gosto ácido”, “gosto amargo” e “adstringência” não diferiram estatisticamente entre si. A percepção para esses quatro atributos foi maior nas cachaças envelhecidas em barris de carvalho de 2º uso. Somente para esses atributos não houve diferença estatística das cachaças envelhecidas em barril novo (1ºuso) e extenso uso.

Tabela 15: Médias dos valores das avaliações das cachaças envelhecidas em barris de carvalho novo (1º uso), 2º uso e extenso uso, obtidas das análises sensoriais em taças ISO.

<i>Atributos</i>	<i>Barris de Carvalho</i>		
	1º uso	2º uso	Extenso uso
Aroma Amadeirado	8,29 ^a	3,84 ^b	1,64 ^c
Aroma Adocicado	6,63 ^a	4,13 ^b	1,76 ^c
Aroma Frutado	4,25 ^a	5,27 ^a	3,63 ^a
Aroma especiarias	6,03 ^a	4,43 ^{ab}	2,75 ^b
Gosto doce	4,79 ^a	3,82 ^{ab}	2,43 ^b
Gosto ácido	4,23 ^a	5,82 ^a	4,73 ^a
Gosto amargo	3,28 ^a	4,03 ^a	3,59 ^a
Intensidade do retrogosto	6,87 ^a	4,66 ^b	3,58 ^b
Adstringência	4,68 ^a	4,69 ^a	3,71 ^a
Aveludado	5,60 ^a	3,36 ^b	3,60 ^{ab}

Médias seguidas por letras iguais na mesma linha não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

O período de repouso em barril novo de carvalho (1º uso) proporcionou à cachaça efeitos sensoriais mais intensos de “aroma amadeirado”, “aroma adocicado”, “aroma especiarias”, “intensidade do retrogosto” e “aveludado” (Figura 25).

A cachaça envelhecida em barril de 2º uso proporcionou maior intensidade para os atributos “aroma frutado” e “gosto ácido”, quando comparada às amostras dos barris de 1º uso e extenso uso.

As cachaças maturadas em barris de extenso uso obtiveram médias mais baixas para “amadeirado” e “aroma adocicado”, diferindo estatisticamente das demais amostras.

Figura 25: Perfil sensorial de cachaças envelhecidas em barris de carvalho novo (1º uso), 2º uso e extenso uso, obtidas das análises sensoriais em taças ISSO.

Comparando os resultados obtidos pelos dois grupos (Grupo A e Grupo B) é possível observar que a cor das cachaças exerceu influência sobre a percepção dos provadores sobre cada atributo à ser avaliado. No caso da análise do Grupo A, observou-se influência nos descritores “amadeirado”, “aroma adocicado” e “intensidade do retrogosto” devido às amostras terem sido apresentadas aos provadores em copos coloridos, o que mascarou a sua coloração. Essa avaliação resultou em menores intensidades para esses descritores, quando comparada à avaliação do grupo B, em que as cachaças foram servidas em taças transparentes. Ao comparar os atributos “amadeirado” e “aveludado” nos dois diferentes grupos é possível observar com clareza a influência da cor na percepção e avaliação dos atributos pelos provadores. Quando os provadores não visualizaram a coloração da amostra (Grupo A), as cachaças de 2º uso e extenso uso apresentaram menor diferença estatística significativa, porém, quando as amostras foram apresentadas sem mascarar a coloração (Grupo B), as três amostras diferiram estatisticamente entre si.

6. CONCLUSÃO

O monitoramento do envelhecimento da cachaça ao longo dos meses permitiu a percepção da influência da espécie da madeira de carvalho, assim como da intensidade do tratamento térmico da mesma e as diferentes quantidades de usos.

As amostras envelhecidas em barris de carvalho francês com queima forte obtiveram maiores concentrações de compostos fenólicos e cor quando comparada com as demais cachaças analisadas. Apesar da variação de concentração ao longo dos meses, ao final do estudo o maior teor de glicerol foi encontrado na cachaça envelhecida nos barris de segundo uso europeus de queima média. Nos barris de extenso uso, o teor de glicerol, de compostos fenólicos totais e a cor foram encontrados em quantidade inferior quando comparados às respectivas concentrações em cachaças dos barris de segundo uso. Desta forma, pode-se dizer que a capacidade da madeira de fornecer essas características químicas e sensoriais é reduzida ao longo de seu uso.

Os congêneres voláteis, apesar de serem majoritariamente formados nos processos que antecedem o envelhecimento, foram também influenciados por ele. A concentração dos congêneres voláteis apresentou variação ao longo dos 12 meses de envelhecimento. O coeficiente de congêneres aumentou em todos os 4 tratamentos avaliados. Os barris de segundo uso foram os que mais influenciaram as concentrações de congêneres, principalmente quanto aos ésteres e ao furfural. Dentre os barris de segundo uso, a queima forte do carvalho europeu foi a que proporcionou o maior aumento na concentração dos congêneres voláteis. Os barris de extenso uso pouco influenciaram a concentração dos congêneres (exceção para os ésteres, que reduziram esta concentração), um comportamento contrário ao observado nos barris de segundo uso. Os contaminantes 1-butanol e 2-butanol mantiveram-se estáveis ao longo do período.

A espécie e origem da madeira de carvalho, assim como a intensidade do tratamento térmico influenciaram na modificação das concentrações de todos os congêneres de maturação. Barris de carvalho francês com queima forte forneceram maiores concentrações de congêneres, com destaque para 5-hidroximetilfurfural, furfural e ácido sirínico. A cachaça envelhecida nos barris de extenso uso apresentou, em média, cerca de 50% menos congêneres do que a cachaça envelhecida nos barris de segundo uso.

A partir da avaliação dos resultados dos três testes sensoriais foi observado que não houve diferença significativa entre as cachaças de primeiro e segundo uso, que foram as

preferidas, mas diferiram da cachaça de barril de extenso uso, que foi a que menos agradou aos provadores. A abordagem de diferentes grupos utilizada no teste sensorial descritivo permitiu observar a influência da cor da cachaça na percepção dos atributos por parte dos provadores durante a avaliação, permitindo assim diferenciar o perfil sensorial das cachaças para alguns atributos avaliados. A avaliação das cachaças envelhecidas em barris de carvalho de diferentes quantidades de uso mostrou que os efeitos sensoriais decorridos do envelhecimento foram mais acentuados na cachaça envelhecida em barril novo de carvalho. Em cachaças envelhecidas em barris de carvalho de 2º uso e extenso uso, a menor percepção dos atributos dificultou a comparação e diferenciação de seus perfis sensoriais.

É ressaltada a importância do estudo realizado, e da continuidade do mesmo, para afinar a definição da combinação e utilização de barris de carvalho de diferentes quantidades de uso, queima e espécie, para assim melhorar a viabilidade e eficiência do processo de envelhecimento em cachaça. O presente estudo comprova que o uso de metodologias de análises químicas combinadas à análises sensoriais podem ser fundamentais para desenvolvimentos de novas cachaças.

REFERÊNCIAS

- ABRABE. Associação Brasileira de Bebidas. (2011) A cachaça. Disponível em: <http://www.abrabe.org.br/cachaca.php>. Acessado em: Dezembro 2015.
- ALCARDE, A.R. Cinética de volatilização de componentes secundários de aguardente de cana-de-açúcar durante dupla destilação em alambique simples. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 13, n. 4, p. 271-78, 2010a.
- ALCARDE, A. R.; SOUZA, P. A. DE; BELLUCO, A. E. D. S. Aspectos da composição química e aceitação sensorial da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de diferentes madeiras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 3649, p. 226–232, 2010b.
- ALCARDE, A.R.. **Cachaça: ciência, tecnologia e arte**. São Paulo, Ed. Edgard Blücher, 96p. 2014a.
- ALCARDE A. R.; SOUZA L. M.; BORTOLETTO A. M. Formation of volatile and maturationrelated congeners during the aging of sugarcane spirit in oak barrels. **Journal of the Institute of Brewing**, Londres, v. 120, n.4, p.529-536, 2014b.
- AMARANTE, J.O.A.D. **Os segredos do vinho**. São Paulo: Mescla Editorial, 2005. 568 p.
- ANGELONI, L. H. P. **Cerveja envelhecida em barril de madeira, aspectos químicos e microbiológicos**. 2016. 94p. (Tese de Doutorado). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2016.
- ANJOS, J. P. DOS. **Compostos fenólicos e carbamato de etila : caracterização e quantificação em diferentes períodos do envelhecimento da cachaça em tonel de carvalho (*Quercus sp*)**. 2010. 153p. (Dissertação Mestrado). Universidade Federal de Lavras. Lavras/MG. 2010.
- AMERINE, M.A., OUGH, C.S. **Methods for analysis of musts and wines**. New York: John Wiley & Sons, 1980. 341p.
- AQUARONE, E.; LIMA, U. de A.; BORZANI, W. **Alimentos e bebidas produzidos por fermentações**. São Paulo: Edgar Blucher, 1983. p.79-103
- AQUINO, F. W. B. et al. Determinação de marcadores de envelhecimento em cachaças. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 145–149, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS. NBR 13170: **teste de ordenação em análise sensorial**. São Paulo, 1994. 7 p.
- AUVRAY, M., SPENCE, C., 2008. **The multisensory perception of flavor**. Conscious. Cogn. 17, 1016–1031
- AYLOTT, R.I.; MACKENZIE, W.M. Analytical Strategies to Confirm the Generic Authenticity of Scotch Whisky. **Journal of the Institute of Brewing**, London, v. 116, n. 3, p. 215-229, 2010

BARBOZA, R.A.B.; MENECHIN, M.C.; SANTOS, V.R.; FONSECA, S.A.; FARIA, J.B. Efeito do envelhecimento na qualidade da cachaça produzida por pequenos produtores. **Revista Ciência em Extensão**, São Paulo, v. 6, n. 2, p. 54, 2010.

BARRERA GARCÍA, D.; GOUGEON, D. R.; MAJO, D. D.; AGUIRRE, C. de.; VOILLEY, A.; CHASSAGNE, D. Different sorption behaviors for wine polyphenols in contact with oak wood. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Davis, v. 55, n. 17, p. 7021-7027, 2007.

BARRICHELO, L.E.G.; BRITO, J.O. **Química da madeira**. Piracicaba: ESALQ, 1985. 125 p

BELCHIOR, A. P., CALDEIRA, I., TRALHÃO, G., COSTA, S., LOPES, C., CARVALHO, E. 1998. Incidência da origem e queima da madeira de carvalho (*Q. pyrenaica*, *Q. robur*, *Q. sessiliflora*, *Q. alba*/ *Q. stellata* *Q. lyrata*/*Q. bicolor*) e de castanho (*C. sativa*) em características físico-químicas e organoléticas de aguardentes Lourinhã em envelhecimento. **Ciência Tec. Vitiv.**, 13 (1- 2):71-105

BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. **Introdução à química de alimentos**. 3. ed. São Paulo: Varela, 238p. 2003.

BOGUSZ JUNIOR, S.; KETZER, D. C. M.; GUBERT, R.; ANDRADES, L.; GOBO, A. B. Composição química da cachaça produzida na região noroeste do Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, p. 793–798, 2006.

BOIDRON, J.N., CHATONNET, P., PONS, M. Influence du bois sur certaines substances odorantes des vins. **Connaissance de la Vigne et du Vin**, 22 : 275-294, 1988.

BOOTH, M.; SHAW, W.; MORHALO, L. Blending and bottling. In: PIGGOTT, J.R.; SHARP, R.; DUNCAN, R.E.B. (Ed.). The science and technology of whiskies. Longman Scientific and Technical, 1989. p. 295–326.

BORTOLETTO, A.M. **Composição química de cachaça maturada com lascas tostadas de madeira de carvalho proveniente de diferentes florestas francesas**. 2013. 82p. (Dissertação de Mestrado). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

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

BORTOLETTO, A. M. **Influência da madeira na qualidade química e sensorial da aguardente de cana envelhecida**. (Tese de Doutorado). Universidade de São Paulo. Piracicaba. 2016. 231p

BORRAGINI, M. DE C. C. **Envelhecimento Da Cachaça Com Circulação Forçada E Aeração**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista. “Júlio de Mesquita Filho”. Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Araraquara/SP. 92p. 2009.

BOSQUEIRO, A.C. **Composição química da aguardente de cana-de-açúcar ao longo do processo de dupla destilação em alambiques simples.** 2010. 84 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

BOZA, Y.; HORII, J. Influência do grau alcoólico e da acidez do destilado sobre o teor de cobre na aguardente. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 20, n. 3, p. 279-284, 2000.

BRAGA, B.S. **A influência da temperatura na condução de dois processos fermentativos para produção de cachaça.** 2006. 90 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

BRASIL. Leis, decretos, etc. Instrução Normativa n. 13 de 29 de junho de 2005a. **Diário Oficial da União**. Brasília, 30 de junho de 2005a.

BRASIL. Leis, decretos, etc. Instrução Normativa n. 24 de 8 de setembro de 2005b. **Diário Oficial da União**. Brasília, 9 de setembro de 2005b.

BRASIL. SICOBE. (Ed.). **Produção de outras bebidas: mensal.** 2014. Disponível em: <<http://www.receita.fazenda.gov.br/PessoaJuridica/Bebidas/ProdOutrasBebidasMensal.htm>>. Acesso em: 10 fev. 2016.

CALDEIRA, I., BELCHIOR, A. P., CLÍMACO, M. C., & BRUNO-DE-SOUSA, R. 2002. Aroma profile of Portuguese brandies aged in Chestnut and Oak woods. **Analytica Chimica Acta**, 458: 33-62.

CALDEIRA, I. 2004. **O aroma de aguardentes vínicas envelhecidas em madeira. Importância da tecnologia de tanoaria.** Dissertação de Doutorado. Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa, 265 pp.

CALDEIRA I., CLÍMACO M.C., BRUNO DE SOUSA R., BELCHIOR A.P. Volatile composition of oak and chesnut woods used in brandy ageing: Modification induced by heat treatment. **J. Food Engineering**, 76, 202-211, 2006a.

CALDEIRA I., MATEUS A.M., BELCHIOR A.P. 2006b. Flavour and odour profile modifications during the first five years of Lourinhã brandy maturation on different wooden barrels. **Analytica Chimica Acta**, 563, 264- 273.

CALDEIRA, I., ANJOS, O., PORTAL, V., BELCHIOR, A., CANAS, S. 2010. Sensory and chemical modifications of wine- brandy aged with chestnut and oak wood fragments in comparison to wooden barrels. **Analytica Chimica Acta**, 660, 43–52.

CALDEIRA, I. BELCHIOR, A.P., CANAS, S. 2013. Effect of alternative ageing systems on the wine brandy sensory profile. **Ciência Téc. Vitiv.** 28,1: 09-18.

- CAMPOS, J. O. S.; AQUINO, F. W. B.; NASCIMENTO, R. F.; COSTA, J. G. M.; KEUKELEIRE, 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**, San Diego, v. 17, p. 179-185, 2004.
- CANAS, S., CALDEIRA, I., LEANDRO, M. C., SPRANGER, M. I., CLIMACO, M. C., & BELCHIOR, A. P. 1998. Phenolic compounds in a Lourinhã brandy extracted from different woods. **Polyphenols Communications**, 2: 373- 374.
- CANAS, S.; LEANDRO, M.C. ; SPRANGER, M.I.; BELCHIOR, A. 1999. Low molecular weight organic compounds of chestnut wood and corresponding aged brandies. **J. Agric. Food Chem.**, 47,12 : 5023-5030.
- CANAS S., BELCHIOR A. P., CALDEIRA I., SPRANGER M.I., BRUNO DE SOUSA R. 2000a. Évolution de la couleur des eaux-de-vie de Lourinhã au cours des trois premières années de vieillissement. **Ciência Téc. Vitiv.** 15(1): 1-14.
- CANAS S., GRAZINA N., BELCHIOR A.P., SPRANGER M.I., BRUNO DE SOUSA R. 2000b. Modelisation of heat treatment of Portuguese oak wood (*Quercus pyrenaica* L.). Analysis of the behaviour of low molecular weight phenolic compounds. **CiênciaTéc.Vitiv.**, 15, 75-94.
- CANAS S., LEANDRO M.C., SPRANGER M.I., BELCHIOR A.P. 2000c. Influence of botanical species and geographical origin on the content of low molecular weight phenolic compounds of woods used in Portuguese cooperage. *Holzforschung*, 54, 255-261.
- CANAS, S. 2003. **Estudo de compostos extraíveis de madeira (Carvalho e Castanheiro) e de processos de extração na perspetiva do envelhecimento em Enologia**. Tese de doutoramento em Engenharia Agro- Alimentar. Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa, 303 pp.
- CANAS, S., CALDEIRA, I., & BELCHIOR, A. P. 2010. Comparação de diferentes sistemas de envelhecimento de aguardente vínica. In: Atas do 8º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo. Évora, 81-90pp.
- CANAWAY, P. R. 1983. **Sensory aspects of whiskies maturation**. In: PIGGOTT, J.R. (Ed.) *Flavour of distilled beverages: origin and development*. Chichester, UK: Ellis Horwood, 183-189.
- 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, 2004.
- CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B. Modificações físico-químicas e sensoriais de aguardente de cana durante o envelhecimento em tonel de carvalho (*Quercus alba*, L.). **Boletim do CEPPA**, Curitiba, v. 15, n. 2, p. 87-100, 1997.

CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B. Análise descritiva quantitativa da aguardente de cana durante o envelhecimento em tonel de carvalho (*Quercus alba* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas**, v. 18, n. 2, 1998.

CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B. Análise tempo-intensidade de características sensoriais de cachaça de cana durante o envelhecimento em tonel de carvalho (*Quercus* sp). **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 33, n. 1, p. 27-34, 1999.

CARDOSO, M. G. **Produção de Aguardente de Cana**. 2ªEd. Revisada e ampliada. Ed Ufla- Universidade Federal de Lavras, 2006.

CARVALHO, M. G. **Produção de Aguardente de Cana**. 2ªEd. Revisada e ampliada. Ed Ufla- Universidade Federal de Lavras, 2006.

CHATONNET, P. ET AL. Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique – 1^{ère} partie, **Journal International des sciences de la Vigne et du Vin**, 23, n2, 77-78, 1989.

CHATONNET, P. et al. Monitoring toasting intensity of barrels by chromatographic analysis of volatile compounds from toasted oak wood. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 10, p. 4310–4318, 1999.

CHATONNET, P. Maîtrise de l'interaction entre vins et bois par l'appréciation du "Potentiel œnologique" du bois de chêne. **Revue des Œnologues**, 109, 25-30, 2003.

CHATONNET, P., BOIDRON, J. N., DUBOURDIEU, D. Evolution de certains composés volatils du bois de chêne au cours de son séchage – Premiers résultats. , **Journal International des sciences de la Vigne et du Vin**. vol. 28 (4) p. 359-380, 1994.

CHATONNET, P., BOIDRON, J.N. Thermal treatment of wood cooperage: Effect on the extractable components of oak and on the sensory characters of wines. **Wines Industry Technical Conference**. N. 3. P. 272. 1990.

CHATONNET, P., DUBOURDIEU, D. Comparative study of the characteristics of american white oak (*Quercus alba*) and european oak (*Quercus petraea* and *Q. rubur*) for production of barrels used in barrel aging of wines. **American Journal of Enology and Viticulture**., vol.49, n° 1, 1998.

CONNER, J. M.; PATERSON, A.; PIGGOTT, J. R. Release of distillate flavour compounds in Scotch malt whisky. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 79, n. 7, p. 1015–1020, 1999.

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

CORRÊA, M. P. **Diccionario das plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas**. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional, 1926-1978. 6 v.

CORREA, A. C. **Qualidade da bebida destilada a partir do mosto combinado de malte de cevada e caldo de cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba. p. 1120, 2015.

DIAS, S.; MAIA, A.; NELSON, D.. Efeito de diferentes madeiras sobre a composição da aguardente de cana envelhecida. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 18, n. 3, p. 331-334, Aug. 1998.

DIAS, S. M. B. C. Fatores que influenciam no processo de envelhecimento da cachaça. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 30, n. 248, p. 32-40. Jan-fev. 2009.

DOUSSOT, F. et al. Extractives content in cooperage oak wood during natural seasoning and toasting; influence of tree species, geographic location, and single-tree effects. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 21, p. 5955–5961, 2002.

GOMIS, D. B.; TAMAYO, D. M.; ALONSO, J. J. M. Evolution of sugars in cider brandy aged in oak barrels: A contribution to its characterization. **J. Agric. Food Chem.** 2003, 51, 923-926.

GONZAGA, A.L. **Madeira: uso e conservação**. Brasília: IPHAN; MONUMENTA, 2006. 246 p.

FARIA, J.B. **Determinação dos compostos responsáveis pelo defeito sensorial das aguardentes de cana (*Saccharum ssp*) destiladas na ausência de cobre**. 200. 99p. Tese (Livre Docência) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2000.

FARIA, J.B.; CARDELLO, H.M.A.B.; FRANCO, D.W.; BÔSCOLO, M. **Influência do tipo de madeira e de tonéis para envelhecimento de aguardente de cana em sua aceitabilidade**. Campinas: UNICAMP, Faculdade de Engenharia de Alimentos, 2003.

FENGEL, D., & WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin, Walter de Gruyter, 613 pp. 1989.

FERNANDEZ DE SIMON, B.; CADAHIA, E.; JALLOCHA, J. Volatile compounds in a Spanish red wine aged in barrels made of Spanish, French, and American oak wood. **J. Agric. Food Chem.** 2003, 51, 7671-7678.

FRANCIS, I. L.; SEFTON, M. A.; WILLIAMS, P. J. A study by sensory descriptive analysis of the effects of oak origin, seasoning, and heating on the aromas of oak model wine extracts. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 43, n. 1, p. 23-30, 1992.

GOTTFRIED, J.A., DOLAN, R.J., 2003. The nose smells what the eye sees: crossmodal visual facilitation of human olfactory perception. **Neuron** 39, 375–386.

HALE, M.D.; McCAFFERTY, K.; LARMIE, E.D.; NEWTON, J.; SWAN, J.S. The influence of oak seasoning and toasting parameters on the composition and quality of wine. International Symposium on oak in winemaking. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 50, n. 4, p. 495-502, 1999.

HON, D., SHIRAISHI, N. **Wood and Cellulosic Chemistry**. CRC Press. 2001. 928p.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo, 2008. 1020 p.

IBRAC, Instituto Brasileiro Da Cachaça (Brasil). **Informações à Imprensa**. 2015. Disponível em: <http://ibrac.net/images/PDF/Informacoes_Imprensa_IBRAC_Cachaca_2015.pdf>. Acesso em 2016.

IBRAC, Instituto Brasileiro Da Cachaça (Brasil). **Cachaça na mídia**. 2017. Disponível em: <http://www.ibrac.net/index.php/noticias/cachaca-na-midia/509-ibrac-celebra-crescimento-das-exportacoes-de-cachaca-em-2016>>. Acesso em 2017.

KUNZE, W. **Technology brewing and malting**. 2nd ed. Berlin: VLB, 1999. 726 p.

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

JOHNSON, H. **A história do vinho**. Tradução de E.M. Piereck. São Paulo: CMS, 2009. 256 p.

CERVIERE, O. J.; TEIXEIRA J. R. J.; GALINARI, R.; RAWET, E. L.; DA SILVEIRA, C. T. J.; BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. **O setor de bebidas no Brasil**. Bebidas. BNDES Setorial 40, p. 93-130. 2014.

LACROIX, J. P. **Le bois de tonnellerie: de la forêt à la vigne et au vin**. Cidade: Gerfaut, 2006.

LANÇAS, F.M. **Validação de métodos cromatográficos: métodos cromatográficos de análise**. São Carlos: Ed. Rima, 2004. 62 p.

LE FLOCH, A.; JOURDES, M.; TEISSEDRE, P. L. Polysaccharides and lignin from oak wood used in cooperage: Composition, interest, assays: A review. **Carbohydrate Research**, v. 417, p. 94–102, 2015.

LEÃO, M.M. **Influencia do termotratoamento na composição química da madeira de Amburana (*Amburana cearensis*), bálsamo (*Myroxylonbalsamum*) e carvalho (*Quercus sp*) e o impacto no aroma de uma solução modelo de cachaça**. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Agricultura“Luiz de Queiroz“, Piracicaba, 2006.

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

LEE, M.; PATERSON, A.; PIGGOTT, J. Origins of flavour in whiskies and a revised flavor wheel: a review. **Journal of the Institute of Brewing**, London, v. 107, p. 287-313, 2001.

LES CAHIERS ITINÉRAIRES D’ITV FRANCE. **France Technologie**. 2003. Disponível em: <http://saturne.io.reseauconcept.net/saisie/upload/137029/Itin%C3%A9raires_6.pdf>. Acesso em: 28 abr. 2016.

LIMA, U.A. Aguardentes. In: AQUARONE, E.; LIMA, U. de A.; BORZANI, W. Alimentos e bebidas produzidos por fermentações. São Paulo: Edgar Blucher, 1983. p.79-103. (Série Biotecnologia, 5).

LIMA, U. A. 1992.**Produção nacional de aguardentes e potencialidades dos mercados internos e externo.** In: MUTTON, M. J. R.; MUTTON, M. A. (Ed.). Aguardente de cana: produção e qualidade. Jaboticabal: FUNEP, 1992. p. 54-98

_____. Aguardente: fabricação em pequenas destilarias. Piracicaba: FEALQ, 1999. 187 p.

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

LURTON, J.L.; FERRARI, G.; SNAKKERS. Cognac: production and aromatic characteristics. In: PIGGOTT, J.R. **Alcoholic beverages**. Woodhead Publishing, 2012. cap. 11, p. 242-264.

MADRERA, R. R.; GOMIS, D. B.; ALONSO, J. J. M. Influence of distillation system, oak wood type, and aging time on composition of cider brandy in phenolic and furanic compounds. **J. Agric. Food Chem.** 2003, 51, 7969-7973.

MAGA, J.A. The contribution of wood flavor of alcoholic beverages. **Food Reviews International**, Philadelphia, v. 5, p. 39-99, 1989.

MAIA, A.B. Componentes secundários da aguardente. **STAB. Açúcar, Álcool e Subprodutos**, Piracicaba, v. 12, n. 2, p. 29-39, 1994.

MAIA, A.B.R.A.; CAMPELO, E.A.P. Tecnologia da cachaça de alambique. Belo Horizonte: SEBRAE/MG; SINDBEBIDAS, 2005. 129 p.

MARCO, J.; ARTAJONA, J.; LARRECHI, M. S.; RIUS, F. X. Relationship between geographical origin and chemical-composition of wood for oak barrels. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 45, n. 2, p. 192-200, 1994.

MARTINS, N. G. S. Os Fosfatos na Cana-de-açúcar. Dissertação (mestrado). Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2004.

MARX, D. E. Ativadores oxidantes TAML™: Agentes branqueadores verdes para a indústria de papel. Disponível em: <<http://www.academic.scranton.edu/.../inorganic/imageNMM.jpg>>. Acesso em: 22 jan. 2016.

MASSON G., PUECH J.L., MOUTOUNET M.. Composition chimique du bois de tonnellerie. **Bulletin de l'O.I.V.**, 1996. 785-786, 634-644.

MASSON, G.; GUICHARD, E.; FOURNIER, N.; PUECH, J.-L. Stereoisomers of beta-methylgamma-octalactone. 2.Contests in the wood of French (Quercus robur and Quercus petraea) and American (Quercus alba) oaks. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 46, n. 4, p. 424-428, 1995.

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, dez. 2007.

_____. Perfil físico-químico de aguardente durante envelhecimento em tonéis de carvalho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, p. 84-89, dez. 2008. Suplemento.

MORAES, M. A, C. **Métodos para avaliação sensorial dos alimentos**. 5.ed. Campinas. 1985. 85p.

MORROT, G., BROCHET, F., DUBOURDIEU, D., 2001. The color of odors. **Brain Lang.** 79, 309–320.

MOSEDALE, J. R.; PUECH, J. L. Wood maturation of distilled beverages. **Trends in Food Science & Technology**, Colney, v. 9, n. 3, p. 95-101, 1998.

MOSEDALE, R. J.; FORD, A. Variation of the Flavour and Extractives of European Oak Wood from Two French Forests. **Journal of Science Food Agriculture**. 1996, v.70, p. 213-281.

MUÑOZ, A. M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T.; **Sensory evaluation in quality control**, Van Nostrand Reinhold: New York, 1992.

MUÑOZ-MUÑOZ, A. C.; GRENIER, A. C.; GUTIÉRREZ-PULIDO, H.; CERVANTES-MARTÍNEZ, J. Development and validation of a High Performance Liquid Chromatography-Diode Array Detection method for the determination of aging markers in tequila. **Journal of Chromatography A, Amsterdam**, v. 1213, p. 218-223, 2008.

MUTTON, M.J.R.; MUTTON, M.A. Aguardente de cana. In: VENTURINI FILHO, W.G. (Ed.). **Bebidas alcoólicas: ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgard Blucher, 2010. cap. 12, p. 237-266.

NYKANEN, L. & NYKANEN, I., 1991. **Distilled spirits**. In: Maarse, H. (ed). Volatile compounds in foods and beverages, Marcel Dekker. New York. pp. 547-580

NISHIMURA, K.; MATSUYAMA, R. Maturation and maturation chemistry. In: PIGGOTT, J.R.S.R.; DUNCAN, R.E.B. **The science and technology of whiskies**. New York: Longman Scientific & Technical, 1989. p. 235-264

NOVAES, F.V. **Tecnologia da aguardente**. Piracicaba: CALQ, 1974. 143 p.

OLIVEIRA, E.S. **Características fermentativas, formação de compostos voláteis e qualidade da aguardente de cana obtida por linhagens de leveduras isoladas de destilarias artesanais**. 2001. 135 p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2001

PALMER, S. **Vieillissement & assemblage**. Segonzac: Université Des Eaux De Vie Et Boissons Spiritueuses. 1994, 29 p.

PÉREZ-COELLO, M. S., SANZ, J., CABEZUDO M. D. Determination of volatile compounds in hydroalcoholic extracts of French and American oak wood. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v.50, n.2, 1999.

PETTERSEN, R.C. In: ROWELL, R. (Ed.). **The chemistry of solid wood**. Washington: American Chemical Society, 1984. p. 57-127

PEYRON, D.; DAVAUX, F.; FEUILLAT, M. Evolution des composés phénoliques au cours de l'élevage en fûts des vins de Bourgogne. In : SYMPOSIUM INTERNATIONAL D'OENOLOGIE DE BORDEAUX, 5., 1995, Bordeaux. **Oeno 1995 – Actes de Colloques**. Dunod: Bordeaux, 1995. p.429-432.

PIGGOTT, J. R., JARDINE, S. P. 1979. Descriptive sensory analysis of whisky flavor. **Journal of the Institute of Brewing**, 85, 2: 82–85.

PIGGOTT, J.R.S.R.; DUNCAN, R.E.B. **The science and technology of whiskies**. New York: Longman Scientific & Technical, 1989. p. 235-264.

PIGGOTT, J.R., CONNER J. M., PETERSON A., CLAYNE J. Effects on Scotch whisky composition and flavor of maturation in oak casks with varying histories. **Int. J. Food Science and technology**, 28, 303-318. 1993.

PIMENTEL-GOMES, F.; GARCIA, C. H. Estatística aplicada a experimentos agrônômicos e florestais: exposição com exemplos e orientações para uso de aplicativos. Piracicaba: **FEALQ**, 2002. 309 p.

PINHO, J.D., PINHEIRO, G.F., RENDEIRO, G. Resíduos do setor madeireiro: aproveitamento energético. **Renabio – Rede Nacional de Biomassa para Energia**. Viçosa, 1, 2, 199-208. 2004.

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.

RAMIREZ-RAMIREZ, G. **Étude de la sorption des composés d'arôme du vin par le bois de chêne en système modèle d'élevage en fûts**. 2002. 346 p. Tese (Doctorat en Oenologie). Université de Bourgogne, Dijon, France. 2002.

REAZIN, G. H. Chemical mechanisms of whiskey maturation. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 32, n. 4, p. 283-289, 1981.

SAMPAIO, S. C.. A Composição do caldo de cana de açúcar: Contribuição para o estudo dos efeitos de adubações. **Bragantia**, Campinas , v. 5, n. 5, May 1945.

SANZA, M. D.; DOMINGUEZ, I. N.; MERINO, S. G. Influence of different aging systems and oak woods on aged wine color and anthocyanin composition. **Eur. Food Res. Technol.** 2004, 219, 124-132.

SAUVAGEOT, F. the influence of oak wood (*Quercus robur* L., *q. petraea* Liebl.) on the flavor of burgundy pinot noir. an examination of variation among individual trees. **American Journal of Enologie et Viticulture**, v.50, p.447-454, 1999.

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.

SPENCE, C., LEVITAN, C.A., SHANKAR, M.U., ZAMPINI, M., 2010. Does food color influence taste and flavor perception in humans. **Chem. Percept.** 3, 68–84.

SILVA, C. B.; GUIMARÃES, D. D.; LIMA, J. E. DE. Caracterização e análise da cadeia produtiva da cachaça brasileira. **Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural**, p. 1–14, 2005.

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, 1995.

SINGLETON, V. L. Some aspects of the wooden container as a factor in wine maturation In. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 12, p. 152-158, 1961.

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

SOUZA, L. M. DE.; ALCARDE, A. R.; LIMA, F. V.DE.; BORTOLETTO, A. M. **Produção de cachaça de qualidade**. Piracicaba : ESALQ, 2013 72 p.

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM - **SAS. Sas/Qc software**: usage and reference. 2 ed. Cary, 1996. (2 v).

VALSECHI, O. **Aguardente de cana-de-açúcar**. 4. ed. São Paulo: Livrocere, 1960. 120 p

VARGAS, E. A.; GLORIA, M. B. Qualidade da aguardente de cana (*Saccharum officinarum*, L.) produzida, comercializada e/ou engarrafada no Estado de Minas Gerais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 15, n. 1, p. 43-46, 1995.

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

WEBB A. D. (ed). **Chemistry of Winemaking**. American Chemical Society, Washington D. C., 1974.

YOKOYA, F. Fabricação da aguardente de cana. Campinas: Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia “André Tosello”, 1995. 92 p. (Série Fermentações Industriais, 2).

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. 138 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009

APÊNDICES

Apêndice A – Modelo de ficha de seleção dos provadores participantes das análises sensoriais

Seleção de provadores para análise sensorial de aceitação de cachaça envelhecida em barris de carvalho

Prezado provador, para que possamos recrutá-lo para a análise sensorial, precisamos que você responda com sinceridade os itens abaixo.

Nome: _____ data __/__/__

1. Você possui idade acima de 18 anos e abaixo de 60 anos? ()sim ()não
2. Você pesa acima de 60kg? ()sim ()não
3. Possui alguma doença crônica, gravidez ou está amamentando? ()sim ()não
4. Você toma algum medicamento? ()sim ()não
5. Você aprecia o produto? ()sim () não
6. Você costuma ingerir bebidas alcoólicas em excesso? ()sim ()não

Obrigada!

Apêndice B – Modelo de ficha para teste hedônico de aceitação e ordenação-preferência.

Essa pesquisa tem por objetivo testar cachaças envelhecidas em barris de carvalho de diferentes espécies e quantidades de uso.

Você está recebendo 3 amostras de cachaça, avalie cada amostra usando a escala abaixo para descrever o quanto você gostou ou desgostou de cada uma delas quanto aos parâmetros: cor, sabor, aroma e impressão global.

1. Desgostei muitíssimo
2. Desgostei muito
3. Desgostei moderadamente
4. Desgostei ligeiramente
5. Indiferente
6. Gostei ligeiramente
7. Gostei moderadamente
8. Gostei muito
9. Gostei muitíssimo

Código da amostra	COR	SABOR	AROMA	IMPRESSÃO GLOBAL
_____	_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____	_____

Você está recebendo três amostras codificadas, avalie cada uma na ordem crescente de sua preferência quanto ao parâmetro: impressão global.

IMPRESSÃO
GLOBAL

(- preferida)

(+ preferida)

Obrigada pela participação!

Apêndice C – Modelo de ficha do teste sensorial descritivo**AVALIAÇÃO SENSORIAL OLFATIVA E GUSTATIVA****Aroma amadeirado**

nenhum_____ muito

Aroma adocicado (baunilha, caramelo, mel)

nenhum_____ muito

Gosto doce

nenhum_____ muito

Gosto ácido (agressividade em boca, pungência)

nenhum_____ muito

Gosto amargo

nenhum_____ muito

Intensidade do retrogosto (duração do sabor após a deglutição)

nenhuma_____ muito

Adstringência (secagem da boca)

nenhuma_____ muito

Aveludado (agradável, não agressivo, prazeroso)

nenhum_____ muito

ANEXOS

Anexo A - Parecer do comitê de Ética em Pesquisa com seres humanos

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA "LUIZ DE QUEIROZ"

Av. Pádua Dias, 11 • Caixa Postal 9 • Cep 13418-900 • Piracicaba, SP - Brasil
Fone (19) 3429-4100 • Fax (19) 3422-5925
<http://www.esalq.usp.br>

COET/0220

Piracicaba, 29 de abril de 2015

Ilm^{as}. Sr^{as}.

Pesquisadora Aline Marques Bortoletto

Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da
ESALQ/USP

Prezada Pesquisadora:

Comunico que o Projeto de Pesquisa, com o Protocolo nº 169, intitulado "PERFIL SENSORIAL DE CACHAÇAS ENVELHECIDAS", foi aprovado inicialmente pelo Comitê de Ética em Pesquisa da ESALQ, em reunião de 29 de abril de 2015, estando a pesquisadora ciente da necessidade de apresentar relatórios semestrais e relatório final para finalizar o processo.

Atenciosamente,

Prof.ª Dr.ª Maria Elisa de P. E. Garavello
Coordenadora do CEP/ESALQ