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

Influência da madeira na qualidade química e sensorial da aguardente de cana envelhecida

Aline Marques Bortoletto

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

Piracicaba
2016

Aline Marques Bortoletto
Bacharel em Ciências dos Alimentos

Influência da madeira na qualidade química e sensorial da aguardente de cana envelhecida

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

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

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

Piracicaba
2016

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

Bortoletto, Aline Marques
Influência da madeira na qualidade química e sensorial da aguardente de cana envelhecida / Aline Marques Bortoletto. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2016.
230 p. : il.

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

1. Cachaça 2. Envelhecimento 3. Composição 4. Qualidade sensorial I. Título

CDD 663.53
B739i

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

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese a todos que trabalham na cadeia produtiva da Cachaça, para que este produto seja cada vez mais valorizado e reconhecido pela sua qualidade.

AGRADECIMENTOS

À Deus por me dar força e perceverança para alcançar os meus objetivos e sempre me direcionar para o melhor caminho.

Aos meus pais que me ensinaram os valores mais importantes do ser humano, os quais me permitiram chegar até aqui.

Ao meu querido esposo Alex que me compreende e apoia em todas as ocasiões. Agradeço pelo todo amor e carinho. Agradeço por ter me ajudado a construir o design da Roda Sensorial.

Ao meu irmão Gustavo, que apesar da distância sempre se preocupou em me dar conselhos para a vida profissional e pessoal.

Ao professor André Ricardo Alcarde, pela confiança, apoio, oportunidades e orientação.

Aos queridos colegas do Laboratório de Tecnologia e Qualidade de Bebidas da ESALQ/USP, por toda amizade e contribuição na realização deste trabalho e de tantos outros; Giovanni, Nicolas, Alice, Cintra, Cauré, Luis, Angélica, Carol Prando; e em especial Ana Carolina e Lethicia que estão sempre prontas e não medem esforços para me ajudar.

Aos produtores de cachaça e profissionais do setor que puderam trocar experiências para melhorar ainda mais este trabalho e me dar energias e incentivo para continuar as pesquisas no desenvolvimento da nossa bebida nacional.

Aos provadores da análise sensorial da aguardente.

Ao Prof. Dr. Urgel de Almeida Lima por todos os ensinamentos e motivação para trabalhar com Cachaça.

Aos meus amigos e família, pela força, incentivo e pelos momentos de distração.

Aos colegas alunos da pós-graduação.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, pela bolsa doutorado no processo 2012/15368-0.

À Universidade de São Paulo, à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" (ESALQ), em especial ao Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição (LAN) por todo investimento e oportunidades nesses dez anos de minha formação profissional.

Às professoras Thais Vieira e Marisa Regitano d'Arce pelos primeiros ensinamentos em pesquisa e ciência.

Aos grandes pesquisadores internacionais das áreas de bebidas, aromas, análise sensorial e cromatrografia, os quais tive a oportunidade de ter contato, aprender e receber conselhos que foram imprescindíveis para a realização desse trabalho. Os pesquisadores do Institut Universitaire de la Vigne et du Vin – França (Regis Gougeon, David Chassagne – *in memoriam* e Jordi Ballester), do Centre des Sciences du Goût et de l'Alimentation – França (Dominique Valentin, Catherine Dacremont e Jean-Luc Le Quéré), do Bureau National Interprofessionnel du Cognac - França (Luc Lurton), da University of Strathclyde – Escócia (John Piggott), da Irish Distillers Pernod-Ricard – Irlanda (Dagmara Dabrowska).

BIOGRAFIA

Aline Marques Bortoletto, filha de Márcia Marques Bortoletto e Dejair Bortoletto, nasceu em 25 de abril de 1987, em Piracicaba – SP.

Graudou-se em Ciências dos Alimentos pela Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo (ESALQ – USP) em 2011, com período de especialização em envelhecimento de bebidas, compostos de aroma, análise sensorial e psicologia cognitivana na AGROSUP Dijon e no Institut Universitaire de la Vigne et du Vin (IUVV - Université de Bourgogne – França), de agosto de 2009 a julho de 2010.

Realizou o mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo (ESALQ – USP) no período de fevereiro de 2011 a janeiro de 2013.

Iniciou o doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo (ESALQ – USP) em fevereiro de 2013.

EPÍGRAFE

"Não há verdade, só há percepção"
Gustave Flaubert

SUMÁRIO

RESUMO 15
ABSTRACT 17
LISTA DE FIGURAS 19
LISTA DE TABELAS 23
1 INTRODUÇÃO 27
1.1 Composição química e qualidade da aguardente 27
1.2 Envelhecimento 34
1.2.1 Envelhecimento em barris de carvalho 35
1.2.2 Envelhecimento em barris de madeiras brasileiras 37
1.2.3 Estrutura da Madeira 38
1.2.4 Fabricação de barril 40
1.2.5 Físico-química do envelhecimento 42
1.2.6 Aspectos sensoriais do envelhecimento 47
Referências 50
2 CONGÊNERES VOLÁTEIS NA AGUARDENTE DE CANA ENVELHECIDA EM BARRIS QUEIMADOS DE MADEIRA DE CARVALHO 57
Resumo 57
Abstract 57
2.1 Introdução 57
2.2 Material e métodos 63
2.2.1 Fabricação da aguardente 63
2.2.2 Envelhecimento 64
2.2.3 Análise de grau alcoólico e cobre 65
2.2.4 Compostos voláteis analisados por cromatografia em fase gasosa com detector de indução de chamas (GC-FID) 65
2.2.5 Análise do furfural e 5-hidroximetilfurfural por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) 66
2.2.6 Análise de carbamato de etila por cromatografia em fase gasosa acoplada com detector de espectrometria de massas (GC-MS) 67
2.2.7 Análise estatística dos resultados 68
2.3 Resultados e discussão 68

2.4 Considerações finais 77
Referências 77
3 CONGÊNERES DE MATURAÇÃO NA AGUARDENTE DE CANA ENVELHECIDA EM BARRIS QUEIMADOS DE MADEIRA DE CARVALHO 81
Resumo 81
Abstract 81
3.1 Introdução 82
3.2 Material e métodos 86
3.2.1 Fabricação da aguardente 86
3.2.2 Envelhecimento 87
3.2.3 Intensidade de cor e compostos fenólicos totais 87
3.2.4 Glicerol 87
3.2.5 Congêneres de maturação por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) 88
3.2.6 Análise estatística dos resultados 90
3.3 Resultados e discussão 90
3.4 Considerações finais 104
Referências 105
4 EFEITO DA INTERAÇÃO DE LASCAS DE MADEIRA DE CARVALHO FRANCÊS E AMERICANO NA MATURAÇÃO DA AGUARDENTE DE CANA 111
Resumo 111
Abstract 111
4.1 Introdução 112
4.2 Material e métodos 115
4.2.1 Fabricação da aguardente 115
4.2.2 Procedimento experimental 115
4.2.3 Análise de grau alcoólico e cobre 116
4.2.4 Intensidade de cor e compostos fenólicos totais 116
4.2.5 Compostos voláteis analisados por cromatografia em fase gasosa com detector de indução de chamas (GC-FID) 117
4.2.6 Congêneres de maturação por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) 118
4.2.7 Análise sensorial 120
4.2.8 Análise estatística dos resultados 122
4.3 Resultados e Discussões 122
4.3.1. Compostos voláteis 124

4.3.2. Congêneres de maturação 129
4.3.3 Análise sensorial 135
4.4 Considerações Finais 136
Referências 136
5 PERFIL QUÍMICO DE AGUARDENTES DE CANA ENVELHECIDAS EM BARRIS DE MADEIRAS BRASILEIRAS E DE CARVALHO 139
Resumo 139
Abstract 139
5.1 Introdução 140
5.2 Material e métodos 143
5.2.1 Produção da aguardente de cana 143
5.2.2 Envelhecimento 144
5.2.3 Análises de acidez volátil, cor, compostos fenólicos totais e glicerol 145
5.2.4 Análises de compostos voláteis por cromatografia em fase gasosa com detector de indução de chamas (GC-FID) 145
5.2.5 Análise dos congêneres de maturação por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) 146
5.2.6 Análise estatística dos resultados 148
5.3 Resultados e Discussão 148
5.4 Considerações Finais 163
Referências 163
6 RODA SENSORIAL PARA DETERMINAÇÃO DE PERFIL RÁPIDO EM AGUARDENTES ENVELHECIDAS 169
Resumo 169
Abstract 169
6.1 Introdução 170
6.2 Material e métodos 174
6.2.1 Desenvolvimento da roda sensorial 174
6.2.2 Painel sensorial 175
6.2.3 Análise descritiva de aguardentes envelhecidas 175
6.2.4 Análise estatística dos resultados 176
6.3 Resultados e discussões 176
6.3.1 Construção da roda sensorial da cachaça e aguardente de cana 176
6.3.2 Análise descritiva em amostras de aguardentes envelhecidas 197

6.4 Considerações finais 201
Referências..... 202
APÊNDICE..... 209
ANEXOS 213

RESUMO

Influência da madeira na qualidade química e sensorial da aguardente de cana envelhecida

O envelhecimento de destilados ocorre com a estocagem do produto em barris de madeira durante um período de tempo suficiente para que ocorram reações específicas que agregam qualidade e melhoram o perfil sensorial da bebida. O objetivo deste estudo foi avaliar a influência de diferentes madeiras na composição química e atributos sensoriais de aguardentes de cana envelhecidas. A aguardente foi envelhecida em barris novos de carvalho francês (*Quercus petraea*) e carvalho americano (*Quercus alba*) com diferentes intensidades de queima da madeira. A composição em teor alcoólico, compostos fenólicos totais, intensidade de cor, glicerol, contaminantes, congêneres voláteis e de maturação permitiu a caracterização da evolução dos compostos ao longo de dois anos de envelhecimento. 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. O grau de maturação da bebida pôde ser estimado por comparação da taxa de evolução dos compostos com destilados estudados em literatura. Sugere-se que a maior evolução dos compostos da aguardente foi obtida até um ano de envelhecimento, e que barris de carvalho francês com queima média permitiram a evolução ideal dos congêneres para a formação de novos compostos no destilado. O perfil sensorial descritivo diferenciou a aguardente envelhecida em barris de carvalho francês com intensidades de queima média e forte. Aguardentes envelhecidas em barris de queima forte receberam os descritores sensoriais mais intensos em “cor amarela”, “aroma de especiarias”, “aroma doce”, “aveludado”, apimentado” e “retrogosto amadeirado”. Foram testados a interação de lascas de madeira de carvalho com a aguardente com e sem aeração. O processo de aeração afetou negativamente a qualidade química e sensorial das aguardentes. No entanto, a interação com lascas promoveu efeito positivo nas aguardentes não aeradas. Aguardentes envelhecidas em barris de 9 diferentes madeiras brasileiras e carvalho apresentaram diferenças na composição química. Todas as madeiras exerceram influência na qualidade da bebida. Destaque positivo foi observado para aguardentes envelhecidas em barris de carvalho (*Quercus sp*), amburana (*Amburana cearensis*) e jequitibá rosa (*Cariniana legalis*). O presente estudo confirma a possibilidade e o sucesso para o envelhecimento de aguardente em barris de madeiras brasileiras. Desenvolveu-se uma roda sensorial para perfil descritivo rápido em cachaça e aguardente, com objetivo de ativar a memória sensorial e fornecer termos descritivos padronizados e organizados. A roda sensorial foi construída contendo 50 descritores finais para aspectos: visual, aromas, gostos e sensações. O uso da roda é destinado tanto para provadores experientes em análise sensorial, como para formar novos degustadores e avaliadores da qualidade da bebida.

Palavras-chave: Cachaça; Envelhecimento; Composição; Qualidade sensorial

ABSTRACT

Influence of wood on the chemical and sensory quality of the aged sugarcane spirit

The ageing process occurs with the storage of the product in wooden barrels for a period of time sufficient to happen specific reactions, which improves quality, and the sensory profile of the spirit. The objective of this study was to evaluate the influence of different woods in the chemical composition and sensory attributes of aged sugarcane spirits. The spirit was aged in new French oak barrels (*Quercus petraea*) and American oak (*Quercus alba*) with different wood toast intensity. The composition of alcohol, phenolic compounds, color intensity, glycerol, contaminants, volatile and maturation congeners afford to distinguish the two species of timber and characterization of the compounds development over two years of ageing.The type and origin of the oak wood, as well as the toast intensity influenced in of all congeners maturation. The degree of the spirit maturation could be estimate by comparing the evolution rate of the compounds studied in literature. It is suggested that the further evolution of the compounds was obtained within one year of aging, and French oak barrels with a medium toast allowed the better evolution of the counterparts to the formation of new compounds in the spirit. The descriptive sensory profile distinguished spirit aged in French oak barrels of medium and heavy toasted. Spirit aged in heavy toasted barrels received the most intense sensory descriptors in "yellow", "spice aroma", "sweet scent", "velvety" “spicy" and "woody aftertaste". It was tested the interaction of oak wood chips with spirit with and without aeration. The aeration process affected negatively the chemical and sensory quality of the spirits. However, interaction with chips promoted positive effect in the non-aerated spirits. It was tested the ageing process in 9 different Brazilian woods and oak barrels. Every wood promoted alterations in chemical composition and all the wood exerted influence on the quality of the beverage. Highlight positive was observed for spirit aged in oak barrels (*Quercus sp*), amburana (*Amburana cearensis*) and pink jequitibá (*Cariniana legalis*). This study points to the possibility and success for spirits aging in Brazilian wood barrels. A sensory wheel was developped for Flash Profile in sucarcane spirits and cachaça. The sensory wheel was constructed containing 50 final descriptors for aspects: visual, smells, tastes and sensations. The use of the wheel is intended for both experienced tasters in sensory analysis as to form new tasters and spirits quality evaluators in order to activate the sensory memory and provide standardized and organized descriptive terms.

Keywords: Cachaça; Ageing; Composition; Sensory quality

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Fluxograma básico da produção de aguardente de cana 26
Figura 2 – Representação esquemática do modelo da primeira destilação do vinho 33
Figura 3 – Representação esquemática do modelo da segunda destilação do flegma..... 34
Figura 4 – Distribuição geográfica das espécies de carvalho 36
Figura 5 – Estrutura da madeira 38
Figura 6 – Processo de fabricação de barril..... 42
Figura 7 – Sistema físico-químico de envelhecimento de destilados em barris de madeira. ... 43
Figura 8 – Vias de formação dos marcadores de envelhecimento derivados da lignina. 45
Figura 9 – Marcadores de envelhecimento derivados da celulose, hemicelulose, taninos e lactonas. 45
Figura 10 – Potencial aromático da madeira de acordo com a temperatura da queima 49
Figura 11 – Alambique de cobre utilizado na destilação da aguardente 64
Figura 12 – Barris de carvalho francês e americano utilizados para o envelhecimento da aguardente..... 65
Figura 13 – Grau alcoólico ao longo de 24 meses de envelhecimento da aguardente em toneis de carvalhos francês e americano 69
Figura 14 – Teor de cobre ao longo de 24 meses de envelhecimento da aguardente em toneis de carvalhos francês e americano 70
Figura 15- Concentrações dos contaminantes voláteis (mg/100mL de álcool anidro) ao longo dos 24 meses de envelhecimento..... 71
Figura 16 – Concentrações de acetaldeído e acetato de etila (mg/100mL de álcool anidro) ao longo dos 24 meses de envelhecimento..... 72
Figura 17 – Concentrações de ácido acético (mg/100mL de álcool anidro) ao longo dos 24 meses de envelhecimento 73
Figura 18 – Concentrações de álcoois superiores (mg/100mL de álcool anidro) ao longo dos 24 meses de envelhecimento 74
Figura 19 – Congêneres voláteis (mg/100mL de álcool anidro) ao longo dos 24 meses de envelhecimento..... 75
Figura 20 – Concentração de carbamato de etila (µg/L) ao longo dos 24 meses de envelhecimento..... 75
Figura 21 – Intensidade de cor ao longo de 24 meses de envelhecimento..... 90
Figura 22 - Compostos fenólicos totais ao longo de 24 meses de envelhecimento..... 91

Figura 23 – Concentrações de glicerol ao longo de 24 meses de envelhecimento 92
Figura 24 – Concentrações de furfural e 5-hidroximetilfurfural (mg/L) ao longo dos 24 meses de envelhecimento..... 93
Figura 25 – Concentrações de ácido gálico (mg/L) ao longo dos 24 meses de envelhecimento 94
Figura 26 - Concentrações de vanilina, siringaldeído e ácido siríngico (mg/L) ao longo dos 24 meses de envelhecimento..... 97
Figura 27 – Concentrações de coniferaldeído, sinapaldeído e ácido vanílico (mg/L) ao longo dos 24 meses de envelhecimento 98
Figura 28 – Vias de formação de congêneres de envelhecimento a partir da lignina..... 100
Figura 29 – Concentrações totais de congêneres de envelhecimento (mg/L) ao longo dos 24 meses. 102
Figura 30 – Início do experimento, B – final do experimento..... 116
Figura 31 – Ficha para seleção de provadores para análise sensorial..... 120
Figura 32 – Ficha de análise sensorial 121
Figura 33 - Amostras de aguardente oferecidas na avaliação sensorial..... 122
Figura 34 – Teor alcoólico nas amostras antes e após a interação com as lascas de madeira de carvalho..... 123
Figura 35 – Concentrações de compostos fenólicos totais (mg/L) nas aguardentes maturadas com interação de lascas de carvalho. 124
Figura 36 – Concentrações de 1-butanol, sec-butanol e metanol (mg/100mL) nas aguardentes maturadas com interação de lascas de carvalho. 125
Figura 37 - Concentrações de acetaldeído e acetato de etila (mg/100mL) nas aguardentes maturadas com interação de lascas de carvalho. 126
Figura 38 – Concentrações de ácido acético (mg/100mL) nas aguardentes maturadas com interação de lascas de carvalho 127
Figura 39 – Concentrações de isobutanol, 1-propanol e álcool isoamílico (mg/100mL) nas cachaças maturadas com interação de lascas de carvalho..... 128
Figura 40 – Congêneres totais (mg/100mL) nas aguardentes maturadas com interação de lascas de carvalho..... 128
Figura 41 – Concentração de furfural e 5-hidroximetilfurfural (mg/L) nas aguardentes maturadas com interação de lascas de carvalho..... 130
Figura 42 – Concentração de ácido gálico (mg/L) nas aguardentes maturadas com interação de lascas de carvalho..... 131

Figura 43 – Concentrações de ácido vanílico, sinapaldeído e ácido siríngico (mg/L) nas aguardentes maturadas com interação de lascas de carvalho. 132
Figura 44 – Concentrações de vanilina, siringaldeído e coniferaldeído (mg/L) nas aguardentes maturadas com interação de lascas de carvalho. 134
Figura 45 – Concentração de congêneres totais (mg/L) nas aguardentes maturadas com interação de lascas de carvalho. 135
Figura 46 – Esquema da coluna de destilação da destilaria piloto do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição, da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo 144
Figura 47 – Composição em congeners de maturação nas aguardentes envelhecidas em diferentes madeiras 162
Figura 48 – Amostras de aguardentes envelhecidas em barris novos de carvalho francês e americano 176
Figura 49 – Roda sensorial da cachaça e aguardente de cana 185
Figura 50 – Kit de essências utilizado como referência "Le nez du whisky" – Lenoir et al., 2013. 188
Figura 51 – Ficha para avaliação descritiva para as aguardentes envelhecidas 198
Figura 52 – Comparação dos perfis sensoriais de aguardentes envelhecidas em barris novos de carvalho francês e americano com diferentes intensidades de queima 199
Figura 53 – Perfil sensorial de aguardente envelhecida em barris novos de carvalho francês com queima média 199
Figura 54 – Perfil sensorial de aguardente envelhecida em barris novos de carvalho francês com queima forte 200
Figura 55 – Perfil sensorial de aguardente envelhecida em barris novos de carvalho americano com queima média 200

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Limites críticos determinados pelo PIQ para a cachaça e aguardente de cana.....28
Tabela 2 – Moléculas oriundas da madeira e seus descritores sensoriais em destilados envelhecidos 48
Tabela 3 – Limites estabelecidos pela legislação brasileira (Brasil, 2005/2014). 59
Tabela 4 – Condições cromatográficas utilizadas em cromatografia líquida de alta eficiência. 67
Tabela 5 – Tempo de retenção, (TR), Limite de Detecção (LD), e Limite de Quantificação (LQ) de congêneres voláteis, contaminantes, e coeficientes de correlação (a, b, r2) das curvas analítica em solução alcoólica (40% v.v-1).....68
Tabela 6 – Condições cromatográficas utilizadas em cromatografia líquida de alta eficiência 89
Tabela 7 – Tempo de retenção, (TR), Limite de Detecção (LD), e Limite de Quantificação (LQ) de congêneres de maturação, e coeficientes de correlação (a, b, r2) das curvas analíticas em solução alcoólica (40% v.v-1) 89
Tabela 8 – Congêneres de maturação predominantes nas amostras de aguardente em 6, 12, 18 e 24 meses de envelhecimento.....101
Tabela 9 – Comparação das relações entre os congêneres de maturação: 12 e 24 meses de envelhecimento com resultados da literatura para whisky, cognac e brandies 104
Tabela 10 – Tempo de retenção, (TR), Limite de Detecção (LD), e Limite de Quantificação (LQ) de congêneres voláteis, e coeficientes de correlação (a, b, r2) das curvas analítica em solução alcoólica (40% v.v-1) 118
Tabela 11 - Condições cromatográficas utilizadas em cromatografia líquida de alta eficiência 119
Tabela 12 – Tempo de retenção, (IR), Limite de Detecção (LD), e Limite de Quantificação (LQ) de congêneres de maturação, e coeficientes de correlação (a, b, r2) das curvas analítica em solução alcoólica (40% v.v-1) 120
Tabela 13 – Intensidade de cor nas amostras após a interação com as lascas de madeira de carvalho 123
Tabela 14 – Resultados obtidos na análise sensorial de aceitação das amostras de aguardentes maturadas por interação de lascas de carvalho francês e americano.....135
Tabela 15 – Condições cromatográficas utilizadas em cromatografia líquida de alta eficiência 147

Tabela 16 – Tempo de retenção, (TR), Limite de Detecção (LD), e Limite de Quantificação (LQ) de congêneres voláteis e de maturação, e coeficientes de correlação (a, b, r2) das curvas analítica em solução alcoólica (40% v.v-1) 148
Tabela 17 – Teor alcoólico, intensidade de cor e compostos fenólicos totais das aguardentes envelhecidas nas diferentes madeiras 149
Tabela 18 – Concentração de glicerol (mg/L) nas cachaças envelhecidas 150
Tabela 19 – Composição (mg /100 mL de EA) de congêneres voláteis das cachaças envelhecidas nas diferentes madeiras 152
Tabela 20 – Composição (mg /100 mL de EA) dos congêneres de maturação das cachaças envelhecidas nas diferentes madeiras 158
Tabela 21 – Congêneres de maturação precominantes nas aguardentes envelhecidas por 36 meses em barris de diferentes madeiras 159
Tabela 22 – Literatura e descritores para cachaça e aguardente 177
Tabela 23 – Lista de termos descritivos apresentados para discussão 180
Tabela 24 – Agrupamento dos termos descritos pela literatura e seleção de termos finais ... 182
Tabela 25 – Definição da primeira e segunda linhas para concepção da roda sensorial 184
Tabela 26 – Termos descritores, definições/ sinônimos e referências propostas..... 186

1 INTRODUÇÃO

A cachaça ou aguardente de cana é a bebida destilada mais consumida no Brasil e a quarta no mundo, ficando atrás apenas da vodka, do soju e do baijiu. Estima-se existir no país 40 mil produtores e mais de 4 mil marcas de aguardentes. O faturamento aproximado do setor é de US$ 6 bilhões ao ano, gerando cerca de 600 mil empregos diretos e indiretos (INSTITUTO BRASILEIRO DA CACHAÇA - IBRAC, 2014). Em 2012 foi produzido aproximadamente 1,7 bilhão de litros de aguardente no Brasil. No entanto, menos de 1% desta produção foi exportada. Os motivos que desfavorecem as exportações de aguardente são a falta de qualidade química e inconsistência sensorial da bebida (BORTOLETTO; ALCARDE, 2015). Além de possuir características sensoriais que agradem ao consumidor, a aguardente de qualidade deve atender a parâmetros químicos que não ofereçam riscos à saúde quando ingerida com moderação.

A boa qualidade química e sensorial da aguardente é alcançada por meio da implementação de programas de Boas Práticas de Fabricação – BPF e procedimentos que valorizam o produto. O envelhecimento é uma técnica que agrega complexidade sensorial e amplia a qualidade de destilados (REAZIN, 1981; NISHIMURA; MATSUYAMA, 1989; MOSEDALE, 1995; SINGLETON, 1995; MOSEDALE; PUECH, 1998; CONNER; REID; JACK, 2003).

A produção da cachaça envolve as etapas de obtenção da cana-de-açúcar, moagem, fermentação e destilação (Figura 1). Após esses processos, torna-se fundamental o envelhecimento da bebida, que é geralmente procedido em recipientes de madeira apropriados, onde reside por um período de tempo a fim de afinar seu perfil sensorial e melhorar sua qualidade. (CARVALHO, 2001).

Figura 1– Fluxograma básico da produção de aguardente de cana

O processo de envelhecimento de bebidas alcoólicas ocorre com a estocagem do produto em barris de madeira, durante um período de tempo suficiente para que ocorram reações específicas, com objetivo de estabilizar e modificar o seu perfil sensorial. Bebidas recém-destiladas apresentam características sensoriais agressivas e forte sabor alcoólico, atributos que podem ser atenuados pelo envelhecimento. Assim, o barril é visto como uma embalagem ativa, capaz de modificar as características da bebida ao longo do tempo e agregar qualidade (MOSEDALE, 1995).

As principais moléculas responsáveis pela caracterização de destilados envelhecidos são os congêneres de maturação, também denominados de marcadores de envelhecimento. Algumas pesquisas sobre o comportamento e atuação dessas moléculas serviram de base para realização deste estudo (PUECH, 1984; VIRIOT et al., 1993; SINGLETON, 1995; MOSEDALE; FORD, 1996; VIVAS et al., 1998; DIAS; MAIA; NELSON, 1998; HALE et al., 1999; AQUINO et al., 2006; EIRIZ et al., 2007; JAARSVELD et al., 2009; GÓMEZ-PLAZA; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, 2010; AYLOTT; MACKENZIE, 2010).

O objetivo geral deste estudo foi avaliar a influência de diferentes madeiras na composição química e atributos sensoriais de aguardentes de cana envelhecidas. No capítulo 2, a originalidade da pesquisa é destacada pelo acompanhamento da evolução dos congêneres voláteis e compostos contaminantes durante o envelhecimento em barris novos de carvalho francês e americano. O capítulo 3 observa o comportamento e predominância de congêneres de maturação em aguardente envelhecida em barris novos de carvalho francês e americano e a

influência da queima da madeira nesse processo. O capítulo 4 analisa a interação de lascas de madeira e procedimento de aeração na qualidade química e sensorial de aguardente. O capítulo 5 compara a composição química de aguardentes envelhecidas em barris de diferentes madeiras brasileiras com barris de carvalho. O capítulo 6 desenvolve uma roda sensorial para perfil descritivo rápido em cachaça e aguardente, e estuda o perfil sensorial de aguardentes envelhecidas por barris de carvalho com diferentes intensidades de queima.

1.1 Composição química e qualidade da aguardente

A Instrução Normativa N° 13 de 29 de junho de 2005 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA define o Padrão de Identidade e Qualidade – PIQ para destilado alcoólico simples, aguardente de cana, cachaça e aguardente de cana ou cachaça envelhecida:

- Destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar, destinado à produção da aguardente de cana, é o produto obtido pelo processo de destilação simples ou por destilo-retificação parcial seletiva do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, com graduação alcoólica superior a 54% v/v (cinquenta e quatro por cento em volume) e inferior a 70% v/v. (setenta por cento em volume) a 20 ºC (vinte graus Celsius).

- Aguardente de cana é a bebida com graduação alcoólica de 38% v/v (trinta e oito por cento em volume) a 54% v/v (cinquenta e quatro por cento em volume) a 20 ºC (vinte graus Celsius), obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar ou pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, podendo ser adicionada de açúcares até 6,0 g/L (seis gramas por litro), expressos em sacarose.

- Cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38% v/v (trinta e oito por cento em volume) a 48% v/v (quarenta e oito por cento em volume) a 20 ºC (vinte graus Celsius), obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar com características sensoriais peculiares, podendo ser adicionada de açúcares até 6,0 g/L (seis gramas por litro), expressos em sacarose.

- A aguardente de cana ou cachaça envelhecida refere-se à bebida que contiver, no mínimo, 50% de aguardente de cana envelhecida em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 litros, por um período não inferior a um ano. Aguardente de cana ou cachaça premium é o destilado 100% envelhecido em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 litros, por um

período mínimo de um ano. Aguardente de cana ou cachaça extra-premium é aquela 100% envelhecida em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 litros, por um período mínimo de três anos (BRASIL, 2005).

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 arsênico. Todos esses compostos possuem um limite crítico determinado pelo Padrão de Identidade e Qualidade – PIQ.

Tabela 1 – Limites críticos determinados pelo PIQ para a cachaça e aguardente de cana

Componente	Limites críticos (mg/100mL de EA[a])	
	mínimo	máximo
CONGÊNERES		
Acidez volátil, em ácido acético	---	150
Ésteres, em acetato de etila	---	200
Aldeídos, em acetaldeído	---	30
Furfural + Hidroximetilfurfural	---	5
Álcoois superiores*	---	360
Congêneres**	200	650
CONTAMINANTES		
Álcool metílico (metanol)	-	20
Álcool butílico (1-butanol)	-	3
Álcool sec-butílico (sec-butanol)	-	10
Acroleína (2-propenal)	-	5
Cobre	-	5mg/L
Chumbo	-	200µg/L
Arsênio	-	100µg/L
Carbamato de etila	-	210µg/L

*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 = (acidez volátil + ésteres + aldeídos + (furfural + hidroximetilfurfural) + álcoois superiores). Fonte: BRASIL, 2005. [a] Etanol anidro.

Bortoletto e Alcarde (2015) analisaram a qualidade química de 268 amostras de cachaças e aguardentes comercializadas e provenientes de diferentes regiões do Brasil. Do total de amostras, 50,7% das bebidas apresentaram ao menos um componente em desacordo com o PIQ. Os contaminantes (carbamato de etila, cobre, 1-butanol e sec-butanol), os álcoois superiores e a acidez volátil foram os componentes que mais contribuíram para a porcentagem de amostras irregulares. A concentração de carbamato de etila foi o componente que mais apresentou amostras em desacordo com a legislação (39%). Outros contaminantes também

apresentaram porcentagens significativas de amostras fora dos limites estabelecidos pela legislação, cobre (26,2%), álcool sec-butanol (12,5%) e 1-butanol (7,7%). Álcoois superiores e acidez volátil foram os congêneres que mais propiciaram amostras irregulares, 25,7% e 16,4%, respectivamente.

As Boas Práticas de Fabricação – BPF para cachaça e aguardente são procedimentos que devem ser aplicados em todas as etapas do processo de produção a fim de garantir e controlar a qualidade final da bebida. O controle da qualidade da matéria-prima, a fermentação e a destilação são etapas consideradas Pontos Críticos de Controle – PCC, os quais carecem de maiores cuidados e monitoramento para evitar alterações microbiológicas durante a produção e, consequentemente, alterações químicas na bebida final.

Durante a fermentação são formados os principais compostos que influenciam ativamente na composição do destilado, sendo imprescindível a implementação de procedimentos de higiene com a finalidade de reduzir a contaminação microbiana e preservar a qualidade química e sensorial da bebida (CARDOSO, 2013). No entanto, a qualidade da bebida dependerá também da forma pela qual é conduzida a destilação.

Os compostos voláteis destilam segundo três critérios: temperatura de ebulição, afinidade com álcool/água e teor alcoólico no vapor durante a destilação, sendo que em função do grau de volatilidade, o destilado é dividido em três frações: “cabeça”, “coração” e “cauda” (LÉAUTÉ, 1990). O procedimento mais importante é a separação das frações “cabeça” e “cauda”, onde se elimina boa parte dos contaminantes. O “coração” é a parte do destilado que dará origem à bebida e, portanto, deve ter a composição ideal para que não ofereça riscos à saúde do consumidor e caracterize a qualidade sensorial típica da aguardente (MIRANDA et al., 2008). A fração “coração” contém todos os congêneres, porém em menores concentrações que as frações “cabeça” e “cauda”, o que resulta em um destilado equilibrado do ponto de vista sensorial e não prejudicial à saúde do consumidor (ALCARDE, 2014).

A fração “cabeça” deve ser separada do destilado final por conter altas concentrações acetaldeído, acetato de etila e metanol. O acetaldeído é o principal aldeído presente na aguardente e quando em excesso é um dos agentes responsáveis pela ressaca, sendo metabolizado no organismo pela enzima aldeído-desidrogenase, que o converte em acetato (BRAGA, 2006). O acetato de etila corresponde a cerca de 80% dos ésteres na cachaça e sua produção ocorre principalmente durante a fermentação, mas também após a destilação, pela esterificação entre álcoois e ácidos da bebida (LITCHEV, 1989). É responsável pela caracterização de aroma frutado, com notas de maçã, pêra, framboesa,

pêssego e groselha; porém quando em alta concentração (acima de 200 mg/100mL de EA) promove aroma e sabor enjoativo para a bebida (JANZANTTI, 2004). O metanol é um álcool mais leve que o etanol, portanto é destilado com maior facilidade. A presença deste álcool em bebidas é indesejável devido à sua toxicidade, sendo resultante da degradação da pectina do bagacilho da cana que pode estar presente durante a fermentação. O ácido péctico é um polímero de ácido galacturônico, que não apresenta metoxilação e que forma colóides em água, enquanto que o ácido pectínico apresenta metoxilação em graus variados e pode ou não ser solúvel e água. (MOREIRA; NETO; de MARIA, 2012).

A fração "cauda" é rica em ácido acético e furfural, o que é indesejável na aguardente. O ácido acético é o composto responsável pela acidez da bebida e sensação de ardência e pungência após a deglutição e gera rejeição sensorial (ODELLO et al., 2009). Está ligado à contaminação de bactérias acéticas durante e após a fermentação (BORTOLETTO; SILVELLO; ALCARDE, 2015). A acidez elevada é promovida também pela oxidação do etanol em acetaldeído, e posteriormente ao ácido acético, o que aumenta progressivamente após o envelhecimento da bebida (REAZIN, 1981). O furfural pode ser formado pela pirogenação da matéria orgânica, tais como o uso de cana queimada para a produção da aguardente e a presença de resíduos de leveduras e de açúcares, durante o aquecimento do vinho (MASSON et al., 2007). O processo de envelhecimento da aguardente também acresce a concentração deste composto e do 5-hidroximetilfurfural, visto que é derivado das macromoléculas constituintes da madeira (CHATONNET, 1999; AQUINO et al., 2006). O excesso de furfural possui impacto sensorial negativo, contribuindo para o sabor ardente da bebida (ASQUIERI; SILVA; CÂNDIDO, 2009). Portanto, é desejável o controle da temperatura durante a destilação e do corte da fração "cauda".

Os álcoois superiores (isobutanol, 1-propanol e isoamílico) são produzidos pelas leveduras durante a fermentação e contribuem para a caracterização sensorial da bebida. Porém, quando em excesso, podem causar efeitos negativos. A principal via de controle da produção em excesso desses álcoois é a manutenção da temperatura ideal durante a fermentação (28º a 32ºC), fazer o uso de leveduras selecionadas, controle do pH do mosto, assim como evitar intensa oxigenação nos tanques de fermentação e longo tempo de espera para a destilação (CARDOSO, 2013; ALCARDE, 2014).

O cobre é o material mais utilizado nas construções de alambiques, pois tem a capacidade de catalisar reações químicas e contribuir na eliminação de odores desagradáveis. Com a formação do azinhavre (carbonato de cobre), nas paredes internas do alambique, o excesso de cobre pode passar para a aguardente e contaminar o produto final. Aguardentes

com teores elevados de cobre ocorrem pela inadequada do alambique. Para reduzir a formação do azinhavre das paredes do alambique, recomenda-se manter o alambique e as serpentinas cheias de água durante os intervalos entre uma destilação e outra. A água reduz a oxidação do cobre, evitando a formação do azinhavre e a consequente contaminação da aguardente com o metal. Outro método de limpeza do alambique é a destilação prévia de solução de ácido acético, pois a acidez auxilia na eliminação desse contaminante (SOUZA et al., 2013). Por ser considerado um metal tóxico e contaminante da bebida, a legislação estabelece o limite máximo de 5,0mg do metal por litro de aguardente. No entanto, o cobre é um metal essencial ao organismo humano, sendo amplamente distribuído nos tecidos biológicos e exercendo atividade enzimática. Segundo a Organização Mundial da Saúde - OMS, a ingestão diária recomendada - IDR de cobre é de 2mg/dia, o que corresponde ao consumo de 400mL de aguardente contendo a concentração máxima de cobre permitida, ao considerar somente a concentração de cobre proveniente da ingestão da aguardente. Para oferecer toxidez ao organismo humano, haveria a necessidade da ingestão de 7 litros de aguardente contendo a concentração máxima de cobre permitida.

O carbamato de etila - CE é um composto potencialmente carcinogênico que normalmente está presente em bebidas destiladas, sendo este o maior fator de exposição humana (EFSA, 2007). Em agosto de 2014 entrou em vigor seu limite crítico em 210µg/L para cachaças e aguardentes brasileiras (BRASIL, 2014). No entanto, alguns países exigem menores concentrações para admissão em seu mercado, o que assume uma barreira à exportação. Ao longo da produção da aguardente, a presença de diversos precursores contribui para a formação do CE. Os chamados precursores são compostos como ureia, citrulina, N-carbamil fosfatos e cianeto, produzidos durante a fermentação e presentes no liquido recém destilado (RIFFKIN, 1989). Alguns estudos constatam que uma das principais vias de formação pode ser considerada a degradação enzimática de glicosídeos cianogênicos presentes na cana-de-açúcar. Outra via de formação considerável é a da ureia, fonte nitrogenada normalmente utilizada na suplementação nutricional para leveduras em mostos industriais. Relatos científicos apontam demais fatores envolvidos na formação do CE, tais como tipo de levedura, subprodutos do seu metabolismo, contaminação bacteriana, temperatura de fermentação, teor alcoólico, acidez e pH (ZIMMERLI; SCHLATTER, 1991; RECHE et al., 2007; BORTOLETTO; SILVELLO; ALCARDE, 2015).

A maioria dos pequenos produtores de cachaça de alambique, utiliza equipamentos simples para a destilação. O procedimento da destilação simples consiste em completar a carga de vinho no alambique, aquecer lentamente, e assim que iniciar a

condensação dos primeiros vapores, deve-se separar o volume da fração “cabeça” corresponde ao recolhimento de 1 a 2,0% do volume total de vinho na caldeira. A fração “coração”, que dará origem à aguardente/cachaça, corresponde ao destilado recuperado após a fração “cabeça” e até que o teor alcoólico do destilado na saída do condensador atinja 38 a 40% (v/v), resultando em concentração alcoólica média entre 42 e 48% nesta fração do destilado. A fração “cauda”, também conhecida como “água fraca”, é destilada após a fração “coração” e até que o destilado na saída do condensador apresente-se isento de etanol (SOUZA et al., 2013).

A dupla destilação, também conhecida como bidestilação, consiste na realização de duas destilações sucessivas para obtenção da bebida final. A técnica é tradicionalmente utilizada para a produção de whiskies, brandies e Cognac; e pode ser aproveitada para a produção de aguardente de qualidade. Apesar da legislação brasileira não ter adotado critérios e especificações para este procedimento, subentende-se que o produto originado desta técnica deva ser denominado aguardente de cana bidestilada, não podendo referenciá-lo como cachaça, devido ao elevado grau alcoólico (> 48% v/v) que compõe o líquido bidestilado. Assim sendo, nas definições legais, quando se utiliza o processo de dupla-destilação, a bebida produzida deve ser obrigatoriamente denominada de aguardente de cana bidestilada, e nunca cachaça bidestilada, pois, invariavelmente, o “coração” obtido da segunda destilação será um destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar, com concentração alcoólica de, aproximadamente, 65% em volume. A padronização do teor alcoólico para os limites legais de aguardente deve ser efetuada com água potável (ALCARDE, 2014).

Os estudos de Novaes (1994) foram pioneiros no uso da bidestilação para a produção da aguardente com elevada qualidade química e redução de compostos contaminantes. O procedimento consiste em realizar a destilação do vinho (com cerca de 8% v/v de álcool) em alambique simples, sem a separação das frações, e até que o teor alcoólico na saída do alambique seja de 0% (v/v). Nesta primeira destilação, o líquido resultante possui teor alcoólico em cerca de 28% (v/v) e é denominado de “flegma”. Desta forma, o volume de líquido destilado será de aproximadamente 1/3 do volume total do vinho colocado no alambique. O flegma é submetido à uma segunda destilação, porém, para completar o volume do mesmo alambique é necessário a realização de três destilações do mesmo volume de vinho. Na segunda destilação, o flegma é colocado dentro do alambique, e com aquecimento lento, é iniciada a destilação. A separação da fração “cabeça” ocorre desde o início da destilação, correspondendo a 1 a 2% do volume do flegma na caldeira do alambique. A partir deste momento, inicia-se o recolhimento da fração “coração” que dará origem à aguardente

bidestilada, obtida até que o destilado atinja 60% (v/v) de etanol na saída do condensador. A fração “coração” possui aproximadamente 70% (v/v) de grau alcoólico e deverá ser diluída na graduação alcoólica desejada entre 38 a 54% (v/v), para a comercialização do produto. A fração “cauda” pode ser recolhida após a fração “coração” até o esgotamento do grau alcoólico na saída do condensador. Caso o produtor tenha interesse, as frações eliminadas (“cabeça” e “cauda”) podem ser misturadas e destiladas em colunas para a recuperação do etanol para usos diversos (combustível, limpeza, etc) (ALCARDE, 2014) (Figuras 2 e 3).

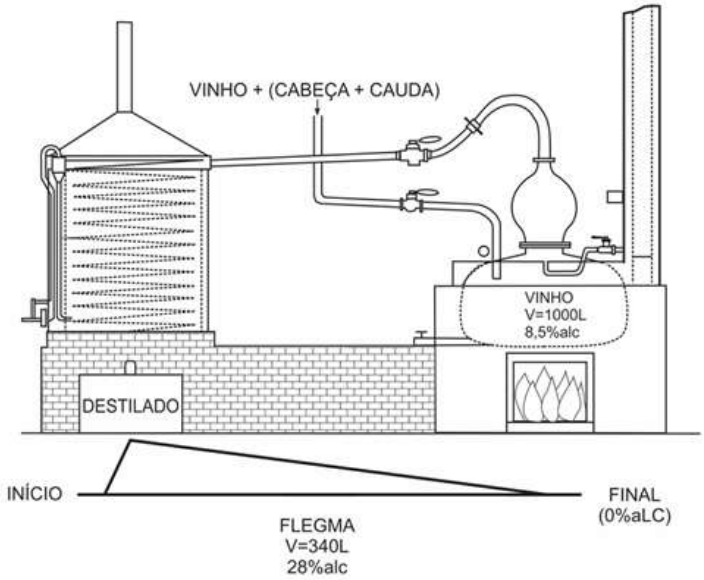


Figura 2 – Representação esquemática do modelo da primeira destilação do vinho
Fonte: ALCARDE, 2014.

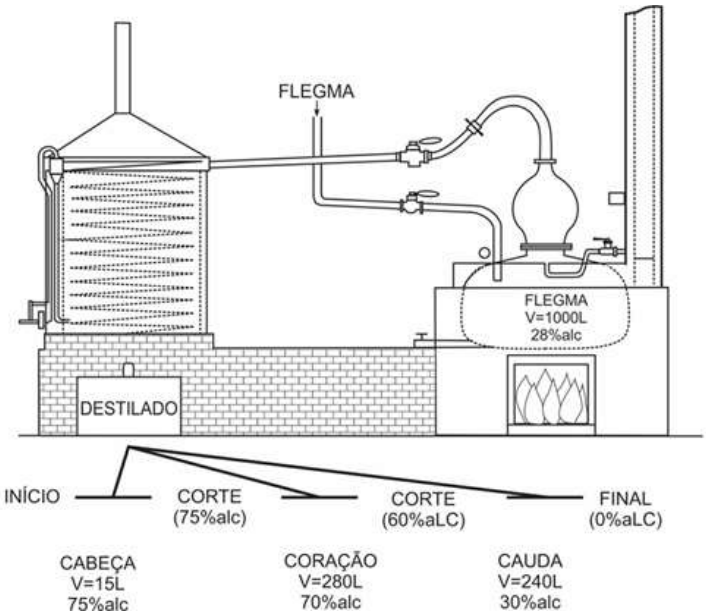


Figura 3 – Representação esquemática do modelo da segunda destilação do flegma
Fonte: ALCARDE, 2014.

Em geral, a composição química da bebida bidestilada é ideal para o envelhecimento em barris, pois a concentração de etanol mais elevada favorece a extração dos compostos presentes na madeira, participando principalmente da extração e solubilização de compostos derivados da lignina da madeira, via etanólise (SINGLETON, 1995). Além da atuação do etanol, a redução de compostos secundários favorece a qualidade sensorial da aguardente envelhecida, baseada no protagonismo dos compostos oriundos das reações de esterificação, responsáveis pelo desenvolvimento de aromas e sabores (ALCARDE, 2014). Para favorecer a produção de aromas e sabores do envelhecimento, é recomendada a correção do grau alcoólico da aguardente bidestilada para em torno de 55 a 60% (v/v) antes de colocar no barril. Nesta faixa as reações de maturação são otimizadas e a qualidade sensorial é alcançada com maior sucesso (MOSEDALE, 1995).

1.2 Envelhecimento

O processo de envelhecimento é um sistema complexo que envolve numerosas reações fundamentadas principalmente pela extração de moléculas da madeira e aeração controlada do líquido alcoólico. Fenômenos de migração de constituintes da madeira, evolução de compostos fenólicos, aeração/oxidação, estabilização da cor, sabor e o surgimento do caráter amadeirado, contribuem para a riqueza e complexidade do buquê aromático (RAMIREZ-RAMIREZ, 2002). O envelhecimento de destilados é o principal fator para a sua caracterização, pois aproximadamente 60% dos compostos aromáticos são oriundos da interação com a madeira, sendo o restante proveniente do processo de produção (MOSEDALE; PUECH,1998).

Os efeitos e tempo requeridos para a maturação são variáveis e influenciados principalmente pelo tipo de madeira utilizada. Diversas madeiras possuem potencial para envelhecer a aguardente, tais como acácia, castanheira, carvalho, araruva, jequitibá, grápia, jatobá, freijó, eucalipto, cedro, entre outras (PARAZZI et al., 2008).

A caracterização da madeira e do barril está condicionada a fatores ambientais, geográficos, país e floresta de origem, clima e solo, variações inerentes à composição das macromoléculas das árvores e suas individualidades (idade, largura do cerne e composição anatômica), método de obtenção de aduelas, tipo de maturação da madeira ou secagem

(natural ou artificial), tempo em que as aduelas foram expostas ao ambiente antes da construção do barril – "seasoning", tempo e temperatura de queima aplicada na produção do barril, tamanho, condições de temperatura e umidade do local de armazenamento dos barris durante o envelhecimento da bebida (MOSEDALE; PUECH, 1998).

1.2.1 Envelhecimento em barris de carvalho

O carvalho é a madeira mais indicada para a fabricação de barris, devido à estrutura das fibras que geram resistência mecânica, flexibilidade, porosidade e dureza, além de conferir características sensoriais peculiares que agregam qualidade à bebida. O carvalho é a principal madeira utilizada no envelhecimento de bebidas alcoólicas, adquirindo supremacia mundial. Modifica as propriedades sensoriais da bebida, pois participa ativamente do "flavor" e viscosidade ou oleosidade, graças à extração de moléculas aromáticas e taninos hidrolisáveis. Porém, demanda longo período de crescimento da árvore, alto custo inicial e a necessidade de importação de países europeus ou norte-americanos (LES CAHIERS ITINERAIRES D'ITV FRANCE, 2003).

O carvalho é representado por mais de 250 espécies no mundo, situadas majoritariamente nas zonas temperadas no hemisfério norte do planeta (Figura 4). Para a confecção de barris, são utilizadas predominantemente as espécies: carvalho peduncular (*Quercus robur Linn, Quercus pedunculata Ehrh*.), carvalho séssil (*Quercus petraea Liebl, Quercus sessiliflora Sm*.), carvalho branco americano (*Quercus alba l.)* e o vermelho da América do Norte (*Quercus rubra)* (CHATONNET; DUBOURDIEU, 1998).

Os fatores que influenciam a composição química da madeira de carvalho estão relacionados com a espécie botânica, origem geográfica, idade da madeira e modo de conduzir a floresta. Esses são considerados parâmetros relevantes na escolha do produtor, pois definem a qualidade da madeira e, consequentemente no perfil sensorial da bebida (MARCO et al., 1994; MOSEDALE; PUECH; FEUILLAT, 1999).

Figura 4 – Distribuição geográfica das espécies de carvalho
Fonte: Lenoir (2004).

Na Europa, as tanoarias normalmente utilizam duas espécies de carvalho, o pedunculado e o séssil, ambos com estruturas similares e de ampla disseminação no continente. Em algumas regiões, 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, denominado de granulometria da fibra ou "*grain*", que influencia na extração de compostos da madeira, oxidação da bebida e estanqueidade do barril (CHATONNET; DUBOURDIEU, 1998).

A França é o país que detém maior abundância de florestas de carvalho. Os melhores resultados para o envelhecimento de vinhos e destilados são obtidos com madeiras oriundas das florestas francesas de Allier, Vosges, Limousin e Nièvre ou Tronçais. A maior parte das florestas francesas é constituída de carvalho das espécies séssil e peduncular, assim como seus híbridos; exceto em Limousin, que oferece somente a espécie peduncular. Para o envelhecimento do Cognac, os carvalhos preferidos são Tronçais ou Limousin, sendo que cada um deles oferece uma característica específica (LACROIX, 2006). As espécies de carvalho destas florestas diferem em diversos aspectos. Além da estrutura das macromoléculas e componentes minoritários da madeira, um dos aspectos mais importantes é a granulometria da madeira, ou seja, a distância entre as fibras, que dependente dos anéis de crescimento, sendo classificada como grossa, média, fina e extra-fina. O tipo de fibra influencia na permeabilidade aos gases, principalmente na ação do oxigênio sobre o destilado durante o envelhecimento (PEREZ-COELLO; SANZ; CABEZUDO, 1999).

Além da França, fornecedora de carvalhos de boa qualidade, outros países são conhecidos pela qualidade e viabilidade de extração de carvalho de boa qualidade, tal como Alemanha, com o carvalho *Kempelhorn* (híbrido do *Quercus robur)*, Croácia e Lituânia

(*Quercus robur*); Polônia (*Quercus robur* e *Quercus petraea*), Romênia (*Quercus petraea*), Rússia (*Quecus robur*, da região do Cáucaso) e Estados Unidos (*Quercus alba*) (LACROIX, 2006).

Análises sensoriais e físico-químicas demonstram as importantes diferenças entre as regiões geográficas de origem da madeira, que personalizam o caráter amadeirado devido à estrutura física que influencia a cinética de extração dos compostos. A microscopia eletrônica permite observar que a maior diferença entre as espécies de carvalho está na estrutura de tilose presente no cerne da madeira. A tilose é uma membrana que protege os vasos condutores durante o desenvolvimento do cerne, direcionando o movimento da seiva, deixando a estrutura do cerne mais coesa e indicando o carvalho de granulometria fina – "grain fin", representados pelas espécies de carvalho séssil e pétreo. O carvalho pedunculado possui em geral menos tilose que o carvalho séssil, caracterizando-se como granulometria grossa – *"grain gross"* (MOSEDALE, 1995; PEYRON; DAVAUX; FEUILLAT, 1995; CHATONNET, 2003).

1.2.2 Envelhecimento em barris de madeiras brasileiras

A utilização de outras madeiras pode ser uma alternativa economicamente viável, além de atribuir variações sensoriais para o destilado. No Brasil, algumas madeiras nacionais são utilizadas para envelhecer aguardente devido sua fácil obtenção e transferência de compostos característicos das espécies, que permitem a diversificação da bebida (DIAS; MAIA; NELSON, 1998).

O uso de madeiras brasileiras tem sido cada vez mais difundido e estudado. Algumas espécies normalmente utilizadas são amendoim (*Pterogyne nitens Tul*), jequitibá (*Cariniana estrellensis*), araruva (*Centrolobium tomentosum*), cabreúva ou bálsamo (*Mycrocarpus frondosus*), jequitibá rosa (*Cariniana legalis*), cerejeira ou amburana (*Amburana cearensis*), pereira (*Platycyamus regnelli*), grápia (*Apuleia leiocarpa*), ipê-roxo (*Tabebuia heptaphylla*), castanheira (*Bertholletia excelsa*), freijó (*Cordia goeldiana*), canela sassafrás (*Ocotea odorífera*), eucalipto (*Eucalyptus*), louro-canela (*Ocotea Diospyrifolia*), entre outras (CAMPOS et al., 2004; BORTOLETTO; ALCARDE, 2013).

Várias pesquisas foram realizadas visando conhecer o potencial químico e sensorial das madeiras brasileiras para o envelhecimento da cachaça e aguardente (FARIA et al., 1996; BOSCOLO, 1996; DIAS; MAIA; NELSON, 1998; DIAS, 1997; CARDELO; FARIA, 2000; YOKOTA, 2002; ALCARDE et al., 2010)

As diversas madeiras possibilitam delinear e caracterizar a aguardente envelhecida, permitem elaboração de misturas ou *"blends"* de duas ou mais espécies, e aumentam a complexidade aromática da cachaça. O uso de madeiras nacionais as misturas de cacahças envelhecidas em diferentes madeiras dão originalidade à bebida com atributos de sabores únicos e reconhecíveis. Contudo, a cachaça é o único destilado que não possui restrição quanto a espécies de madeiras permitidas para o envelhecimento, podendo ser envelhecida numa ampla gama de madeiras.

1.2.3 Estrutura da Madeira

A madeira possui estrutura heterogênea, observável em escalas macro e microscópicas. A parte mais antiga situa-se ao centro do tronco e a medida que se aproxima da casca, encontram-se as zonas mais jovens (Figura 5). É um sistema biológico complexo, constituída de várias macromoléculas, principalmente celulose (45%), hemicelulose (20%) e lignina (25%), tendo constituintes secundários, tais como pectinas, proteínas, triglicerídeos e elementos inorgânicos (BARRERA, 2007). Estes compostos se comportam de diferentes maneiras quando interagem com o destilado, propiciando reações específicas.

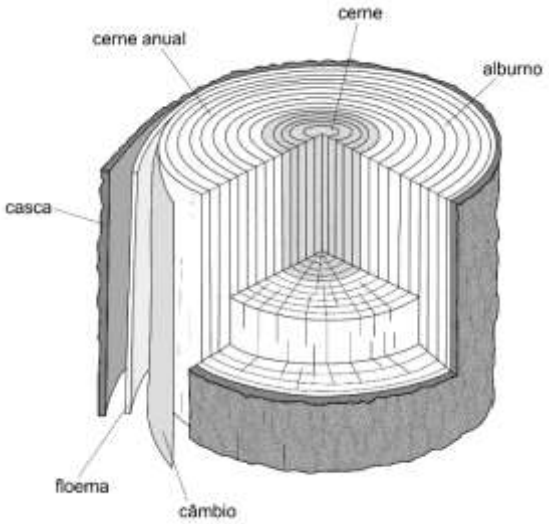


Figura 5 – Estrutura da madeira
Adaptado de Ramirez-Ramirez (2002)

A celulose é o principal constituinte da madeira, sendo sua estrutura original baseada na glicose. Portanto, é um homopolissacarídeo linear constituído de unidades β-D-glucopiranoses ligadas por ligações glicosídicas β (1-4), cuja molécula fundamental é um dímero, a diglucopiranose.

A hemicelulose é constituída de polissacarídeos complexos, xilanos, xiloglucanos, fucogalactoxiloglucanos e mananos. A maior parte das hemiceluloses participa como suporte estrutural da parede celular da planta e é considerada como amorfa, orientada na mesma direção das microfibrilas de celulose. A hemicelulose diferencia-se da celulose por possuir baixo peso molecular, não ser solúvel em soluções alcalinas e hidrolisar-se pela ação de ácidos a quente, produzindo outros monossacarídeos além da glicose. As hemiceluloses tipo pentosanas podem produzir pentoses por hidrólise e, posteriormente, produzir furfural, molécula aromática comumente encontrada em bebidas envelhecidas (MASSON; PUECH; MOUTOUNET, 1995).

No caso da cachaça e aguardente de cana, o furfural também pode ser formado pela pirogenação da matéria orgânica durante o processo de destilação em alambiques, contribuindo para o sabor ardente da bebida (ASQUIERI; SILVA; CÂNDIDO, 2009). A partir do aquecimento das aduelas para a confecção do barril, a hemicelulose gera produtos de caramelização, provenientes da quebra das moléculas de açúcar por desidratação e reação de Maillard, desenvolvendo compostos relevantes para a composição do buquê aromático e da cor característica do destilado. As pentoses formam furfural como principal produto de degradação, já as hexoses formam 5-hidroximetilfurfural (HMF) e outros compostos como 2-hidroxiacetilfurano e maltol (BOIDRON; CHATONNET; PONS, 1988). A fragmentação da cadeia de carbono destes produtos primários da desidratação forma outros compostos, tais como acetol, acetoína, diacetil e os ácidos lático, pirúvico, acético, levulínico e fórmico. O surgimento de produtos de caramelização, derivados da quebra de polioses (celulose e hemicelulose), é maximizado pelo maior tempo de maturação da madeira e pela aplicação da queima com intensidade média.

A lignina é um polímero constituído de três tipos de álcoois fenilpropenóicos ou monolignóis: álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico. É um componente da madeira que preenche os espaços das fibras de celulose e tem a capacidade de tornar a parede celular rígida e impermeável. Age majoritariamente sobre bebidas destiladas durante o processo de maturação. A lignina é a macromolécula responsável pela geração dos compostos denominados marcadores de envelhecimento, formados a partir da desestruturação desta molécula pela ação do etanol e oxidação promovida pela ação da aeração do barril. Os marcadores de envelhecimento são responsáveis pela caracterização do buquê aromático e evolução da bebida (RAMIREZ-RAMIREZ, 2002).

1.2.4 Fabricação de barril

Para fabricar um barril de madeira, as tanoarias utilizam dois tipos de processo, o semi-artesanal e o artesanal. Para ambos a mão-de-obra especializada é essencial. O processo artesanal é caracterizado por tanoarias tradicionais de pequeno porte e com baixo volume de produção, direcionada ao mercado local. No processo semi-artesanal são empregados alguns equipamentos que permitem auxiliar a fabricação dos barris. É normalmente encontrado em tanoarias que oferecem maior volume de produção e relações comerciais mais amplas (GOLDSCHMIDT, 1999).

Entre as maiores indústrias tanoeiras, os Estados Unidos e a França destacam-se como países produtores e exportadores de barris para o mundo. Apesar do carvalho americano (*Quercus alba*) e europeu (*Quercus sessilis* ou *Quercus petraea*) serem as principais madeiras utilizadas, os países confrontam técnicas de produção diferenciadas, que conferem a diferenciação dos produtos. Tanoarias francesas geralmente utilizam o carvalho americano, além do carvalho europeu; portanto é possível produzir barril com madeiras de diferentes origens numa mesma tanoaria (MARCO et al.,1994). Algumas tanoarias brasileiras utilizam a técnica da queima interna – "bousinage" durante a fabricação de barris. Porém, não há estudo aprofundado que compare o efeito desta técnica no envelhecimento da aguardente em madeira de carvalho ou madeiras nacionais.

Devido à maior disponibilidade do carvalho norte-americano e o uso intensivo do carvalho europeu, os custos de produção são diferenciados. Barris novos, fabricados com carvalho americano são comercializados com custo de aproximadamente 30% menor que os de carvalho europeu.

A fabricação do barril inicia-se com a escolha da árvore para o corte. O tanoeiro possui equipamentos que determinam o tamanho do tronco e o momento ideal para a árvore transformar-se em barril. Após o corte do tronco, as toras são divididas ao meio e maturadas, procedimento conhecido como "*seasoning*". O objetivo da maturação ou secagem da madeira é favorecer a maleabilidade, estanqueidade, evitar contaminação por microrganismos e acentuar a composição de compostos fenólicos da madeira. A secagem ocorre de modo natural ou artificial e a umidade final deve ser entre 14 a 16%. O modo natural, utilizado principalmente em tanoarias europeias, prioriza a exposição das toras ao ar livre. As modificações climáticas promovem a degradação de compostos fenólicos e resinas indesejáveis, além de originar compostos aromáticos que agregam complexidade ao buquê aromático da bebida. A secagem natural dura em torno de 2 a 3 anos em exposição no pátio a

céu aberto. Ao final do processo, a umidade é ajustada entre 14% e 16% com uso de secadores artificiais, e a madeira é destinada à produção do barril. A secagem artificial é realizada em equipamentos industriais que reduzem a umidade da madeira de forma acelerada. Esse processo é mais usual em tanoarias norte-americanas (CHATONNET; BOIDRON; DUBOURDIEU, 1994). Ao atingir umidade adequada a madeira passa por cortadores a *laser* que modelam as duelas com encaixe manual, realizado por um operador especializado. O operador utiliza cintas de aço para segurar as aduelas na posição vertical e une uma à outra com uso de ferramentas. Com um dos lados preso, o barril vai para a segunda etapa de fechamento, onde uma máquina une as aduelas mediante uso de calor interno (fogo ou vapor), enquanto resfria com jatos de água a parte externa do barril. O choque térmico promove a flexibilidade das aduelas e a coesão é homogênea, e permite o barril tomar seu formato original (MOSEDALE; PUECH, 1998).

Após a moldagem, pode ser aplicado o segundo tratamento térmico interno ao barril. Também denominado *"bousinage"*, o processo é original de tanoarias francesas, e tem como finalidade a adaptação do perfil das moléculas da madeira para dar origem aos diferentes buquês aromáticos, de acordo com a intensidade e duração da queima aplicada (CHATONNET et al., 1989; SARNI et al., 1990; HALE et al., 1999; CAMPOS et al., 2004). Diferentes intensidades de queima são normalmente aplicadas pelas tanoarias, tais como leve – "*light*", leve longa – "*light long*", média – "*médium*", média longa – "*medium long*", forte – "*high*", forte longa – "*high long*" e extraforte – "*charred*". Cada tanoaria possui sua especificação de tempo e temperatura de queima. A padronização do processo é dificultada devido aos métodos empíricos, porém há tanoarias com sistema de queima automatizado, o que permite maior uniformização dos barris. De modo geral, as tanoarias aplicam 100ºC numa queima leve, 150ºC para a queima média, 200ºC para queima forte e 250ºC para extraforte, com duração de 10 minutos em queima normal e 20 minutos para queima longa. A técnica europeia utiliza pedaços da mesma madeira que foi confeccionado o barril para promover o fogo interno, entretanto, na tanoaria norte-americana predomina-se o uso de queimadores a gás (GOLDSCHMIDT, 1999; SINGLETON, 1995) (Figura 6).

Para a finalização da produção dos barris, as tampas são colocadas e realizam-se testes de estanqueidade com uso de vapor de água pressurizado. Os barris são então polidos e as cintas de aço são trocadas por cintas novas. É realizada perfuração para entrada e saída de líquidos e o barril está finalizado para o uso.

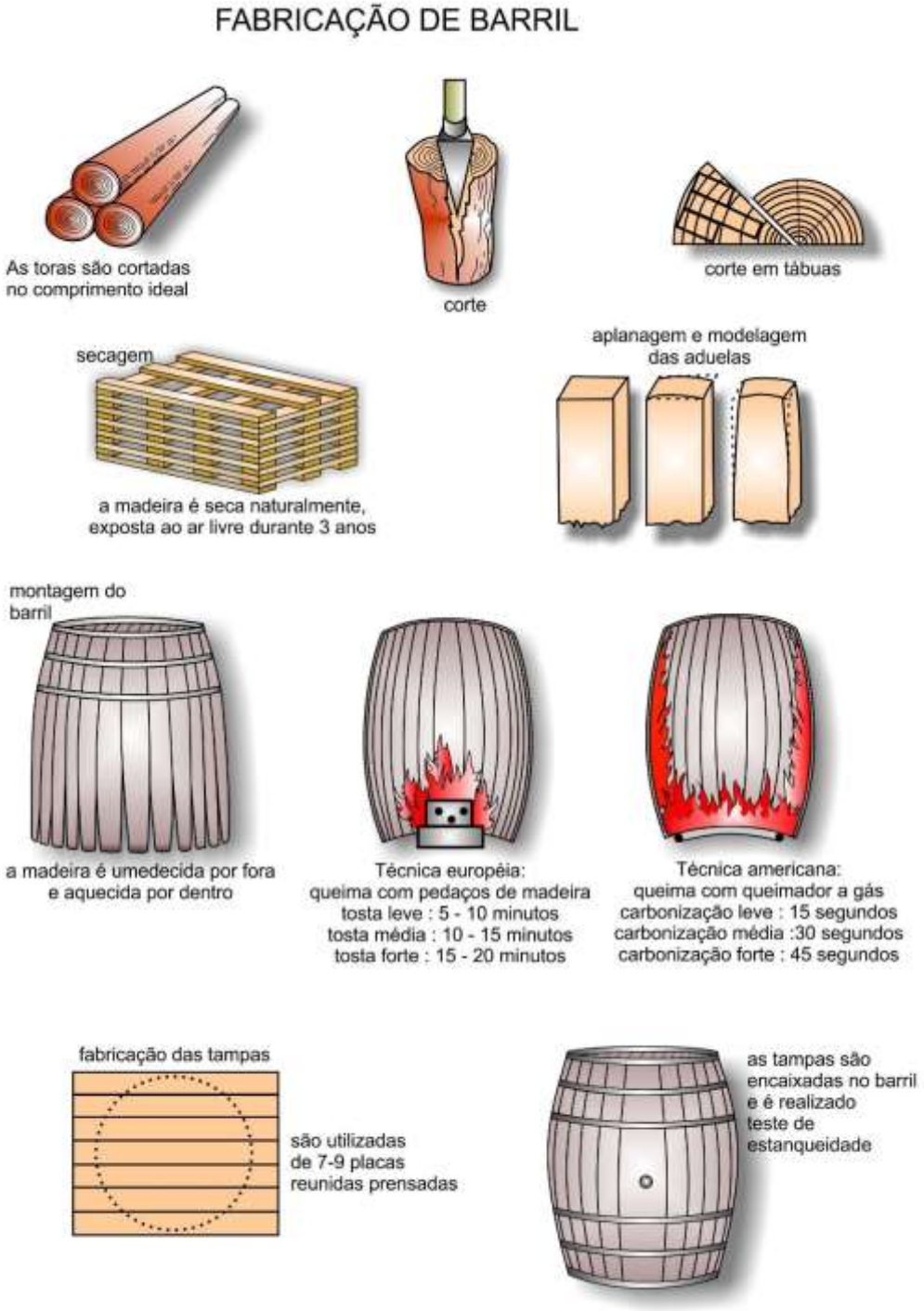


Figura 6 – Processo de fabricação de barril
Adaptado de Mosedale e Puech (1998).

1.2.5 Físico-química do envelhecimento

O processo de envelhecimento modifica a composição química do destilado. O mecanismo de maturação baseia-se em três eventos principais: a extração de moléculas da

madeira, a oxidação e a volatilização dos componentes do destilado. O álcool favorece reações físico-químicas de extração e degradação de moléculas da madeira. A porosidade do barril permite a passagem de oxigênio, que promove interações físicas e reações químicas no sistema em ação. A caracterização do destilado envelhecido começa a ser definida e um novo buquê aromático, mais intenso e complexo é formado e com o passar do tempo (CONNER; REID; JACK, 2003).

A transformação do destilado ocorre por vias aditivas e subtrativas. As vias aditivas correspondem à decomposição das macromoléculas da madeira, extração de constituintes minoritários e oxidação de compostos. As vias subtrativas caracterizam-se pela evaporação de compostos voláteis, adsorção de moléculas pelas fibras da madeira e oxidação de compostos (MOSEDALE; PUECH, 1998).

O sistema físico-químico presente no processo de envelhecimento é dado pela saturação das fibras da madeira e dissolução das moléculas extraídas pela madeira na bebida. A ação de extração de constituintes da madeira, assim como a oxidação do destilado, ocorre no limite de saturação da fibra (Figura 7).

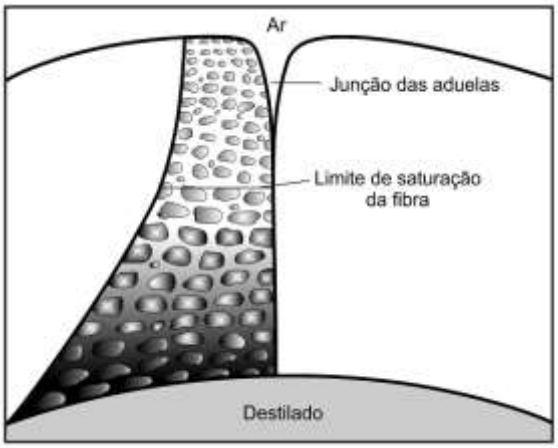


Figura 7 – Sistema físico-químico de envelhecimento de destilados em barris de madeira.
Adaptado de SINGLETON, 1995

1.2.5.1 Vias aditivas

A madeira é normalmente composta por uma grande quantidade de polímeros, tais como celulose, hemicelulose e lignina. Todavia, contém moléculas menores, tais como ácidos voláteis e não voláteis, açúcares, ácidos graxos, triacilgliceróis, taninos, terpenos, fenóis voláteis, lactonas, entre outras, que podem ser extraídas e modificadas durante o processo de envelhecimento. 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 e oxidações que permitem reduzir o grau de retenção dos compostos e facilitar sua dissolução no líquido (NYKANEN, 1986; CONNER; PATERSON; PIGGOTT, 1989; SINGLETON, 1995; MOSEDALE; PUECH, 1998).

As moléculas estruturais da madeira (celulose, hemicelulose e lignina), também denominadas macromoléculas, são protagonistas na transformação do destilado e responsáveis pela geração dos marcadores de envelhecimento. A lignina é a macromolécula com maior potencial para gerar marcadores. A extração direta de seus principais blocos monoméricos possibilita a geração de moléculas menores com o passar do tempo. Duas vias ocorrem simultaneamente; a via do siringil e a via do guaiacil, dois blocos que se desprendem da lignina mediante a ação do álcool, e geram dois diferentes grupos de compostos, sendo um deles o coniferaldeído, a vanilina e o ácido vanílico, originados da estrutura guaiacil, e o sinapaldeído, o siringaldeído e o ácido siríngico, originados da estrutura siringil. Os mecanismos que envolvem a extração desses compostos são propostos de duras principais formas, uma delas é a simples extração desses compostos fenólicos presentes na madeira, que são incorporados na bebida, e a outra é a partir da extração da lignina da madeira mediante ação do etanol, formando um composto etanol-lignina que é posteriormente degradado em compostos fenólicos simples. Pelas vias de formação, a oxidação do sinapaldeído origina o siringaldeído, o qual, por sua vez, pode ser oxidado a ácido siríngico. A oxidação do coniferaldeído forma a vanilina, a qual pode ser oxidada a ácido vanílico (PUECH, 1981; PUECH; JOURET; GOFFINET, 1985 DIAS; MAIA; NELSON, 1998; AYLOTT; MACKENZIE, 2010). (Figura 8).

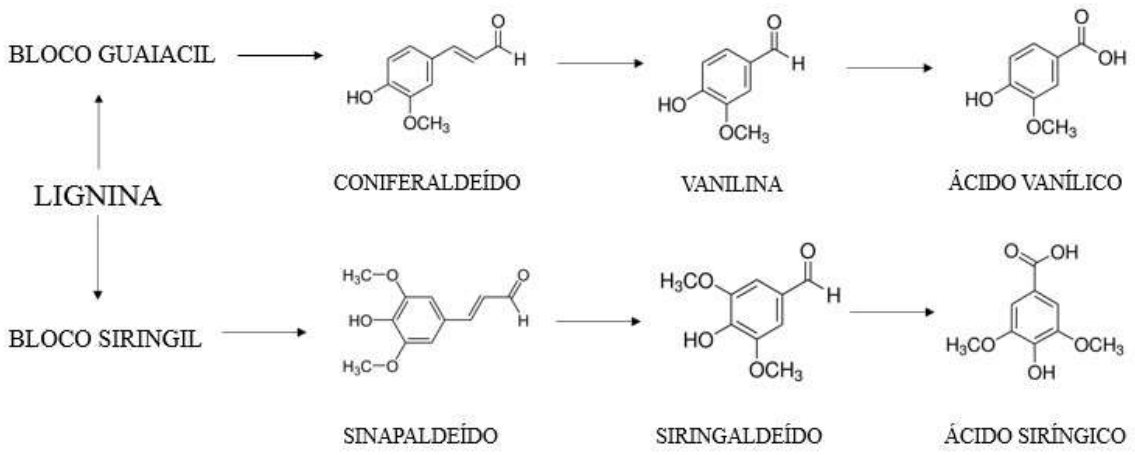


Figura 8 – Vias de formação dos marcadores de envelhecimento derivados da lignina.

Demais marcadores de envelhecimento podem ser oriundos da celulose e hemicelulose, tal como o furfural e o 5-hidroximetilfurfural. Taninos hidrolisáveis, presentes na madeira, são responsáveis pela origem do ácido gálico e ácido elágico. Lactonas são ésteres cíclicos presentes nas madeiras, que impactam positivamente o destilado envelhecido. Algumas madeiras contem ácidos graxos de cadeia longa, que derivam isômeros cis e trans da β-metil-γ-octalactona. A oxidação térmica dos ácidos graxos gera a whiskylactona (NYKANEN, 1986). (Figura 9).

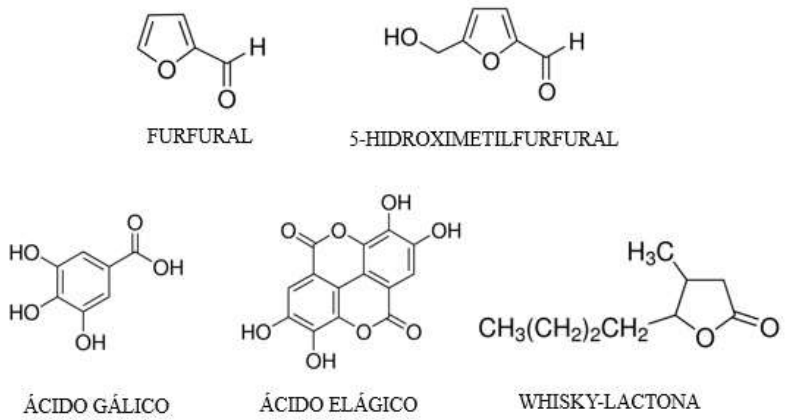


Figura 9 – Marcadores de envelhecimento derivados da celulose, hemicelulose, taninos e lactonas.

1.2.5.2 Vias oxidativas e subtrativas

Apesar do destilado envelhecido ser caracterizado pela adição de componentes da madeira, há também a redução de alguns compostos, promovida pelo sistema em ação. As

principais vias subtrativas ocorrem por meio de oxidação, evaporação e adsorção (CONNER; REID; JACK, 2003).

No início do envelhecimento, o barril deve ser preenchido ao seu máximo volume para maior aproveitamento do espaço e preservação da estrutura, evitando danos por ressecamento das aduelas. Vasos celulares e lúmens absorvem o líquido destilado, e as fibras da madeira são rapidamente preenchidas. Com o passar do tempo o volume de líquido livre diminui, até a saturação das fibras e máxima expansão da madeira. Os poros permeáveis também possibilitam a perda do destilado por evaporação e a entrada de oxigênio. A formação do espaço entre a superfície da bebida e o barril – "headspace" permite acelerar o processo de oxidação do destilado e os extratos fenólicos da madeira reagem com o oxigênio produzindo peróxidos. Ainda, o oxigênio dissolve-se no líquido e pode atingir 50% de saturação de 1 a 3 anos de envelhecimento, o que permite a acidez elevar-se mesmo após o destilado ser engarrafado. De maneira indesejável, a oxidação excessiva promove a formação de aldeídos a partir de álcoois e posterior oxidação em ácidos. A acidez é aumentada com o envelhecimento, porém pode ser controlada com a prática de atesto. Completar o barril com destilado ao longo do envelhecimento pode ser uma alternativa para evitar aumento excessivo da acidez (LITCHEV, 1989; REAZIN, 1981).

A evaporação ocorre naturalmente devido às condições de temperatura, umidade relativa do ar e atmosfera local. Outros fatores também podem influenciar, tais como espécie da madeira, modo de fabricação, capacidade e circulação de ar entre os barris. Devido à elevada volatilidade, a molécula de etanol é absorvida com mais facilidade pela madeira, e normalmente o teor alcoólico é reduzido com o passar do tempo. A perda anual por evaporação em países de clima temperado varia de 2 a 7% do volume do barril. A temperatura possui maior efeito que a umidade do ambiente. Temperaturas mais elevadas favorecem a perda de etanol. Umidade mais baixa pode favorecer a perda de água e etanol, portanto, a perda do líquido é mais acentuada, e, em alguns casos, o teor alcoólico do destilado pode até aumentar devido à perda preferencial de água. Para evitar evaporação do etanol, o ideal é manter o ambiente com umidade entre 65 e 70% e temperatura em torno de 20 a 25ºC. A maioria dos demais compostos do destilado possui massa mais elevada que a água e o etanol, e, portanto, não são perdidos por evaporação. Gases, provenientes do processo de destilação, são favoravelmente eliminados durante o envelhecimento, e caracterizam a principal via de liberação de compostos sulfurosos (CONNER; REID; JACK, 2003).

Alguns compostos podem ser absorvidos pela superfície da madeira e não retornarem ao líquido destilado (RAMIREZ-RAMIREZ, 2002). Destilados em alambique de

cobre, geralmente possuem consideradas concentrações desse composto. Pesquisas demonstram que o envelhecimento promove a redução do cobre, provavelmente devido à adsorção desse composto pelas fibras da madeira, caracterizando uma possível via de redução do excesso de cobre da bebida. A interação destilado – madeira possibilita diferentes trocas de compostos, contudo, assim como o cobre, outras moléculas do destilado possuem a capacidade de interagir com a madeira e alojar-se no interior das fibras, tornando seu retorno dificilmente reversível. Essa capacidade depende da hidrofobicidade da molécula e é facilitada pela intensidade de queima aplicada no barril. Em queima extraforte, a superfície interna torna-se levemente carbonizada, o que facilita a adsorção de muitos compostos (BARRERA-GARCÍA et al., 2007).

Além das vias subtrativas, ocorrem também mecanismos de transformação de compostos ao longo do envelhecimento. A esterificação e transesterificação são reações que geram novas moléculas com a finalidade de estabilizar os componentes do destilado. Ácidos carboxílicos reagem com moléculas contendo grupamento álcool e dão origem a diferentes ésteres. De outra forma, ésteres podem reagir com álcoois e gerar novos ésteres (MOSEDALE, 1995).

1.2.6 Aspectos sensoriais do envelhecimento

A ciência sensorial estuda a interação do ser humano com ambiente. A interação psicológica e sensorial, chamada de interação cognitiva, é o conjunto de conceitos adquiridos ao analisarmos sensorialmente o produto. Na aguardente, essa interação baseia-se em experiências, conhecimentos, crenças e sensibilidade sensorial. Todos esses atributos resultam na percepção e preferência do consumidor da bebida. A espécie da madeira do barril possibilita obtenção de destilados envelhecidos com características sensoriais distintas, tal como na concentração de compostos químicos (FRANCIS, 1992). Análises sensoriais e físico-químicas podem demonstrar as importantes diferenças entre a origem e espécie da madeira que personalizam o caráter amadeirado devido à cinética de extração dos compostos da madeira ser diferentes (MASSON; GUICHARD, 1995).

A avaliação sensorial da aguardente é de grande importância para definir sua qualidade. A harmonia entre os componentes da bebida cria o suave, agradável e característico conjunto de aroma e sabor do destilado (ALCARDE, 2014).

A literatura internacional em whiskies, cognacs e brandies aponta compostos característicos do envelhecimento e formados pela queima da madeira, como principais

responsáveis pelos descritores sensoriais em bebidas. Ácido gálico, 5-hidroximetilfurfural, furfural, ácido vanílico, ácido siríngico, vanilina, siringaldeído, coniferaldeído, sinapaldeído, cumarina, whisky-lactona, furfural, hidroximetilfurfural e cumarina são compostos fenólicos de baixo peso molecular extraídos da madeira mediante mecanismos de degradação da celulose, hemicelulose e da lignina e participam ativamente do perfil sensorial do destilado envelhecido, assim como outros compostos minoritários, tais como açúcares, taninos, lipídeos, etc (NISHIMURA; MATSUYAMA, 1989; CONNER; PATERSON; PIGGOTT, 1989; SINGLETON, 1995; MOSEDALE; PUECH, 1998; PIGGOTT; CONNER, 2003 – Tabela 2).

Tabela 2 – Moléculas oriundas da madeira e seus descritores sensoriais em destilados envelhecidos

Compostos do envelhecimento	Descritores sensoriais
Furfural, Hidroximetilfurfutal	Aromas de caramelo, amêndoas, defumado, queimado
Maltol	Caramelo, Doce
Xylose, Glicose, Arabinose, Manose	Sabor doce, Viscosidade
Vanilina	Aroma de baunilha
Siringaldeído, Coniferaldeído, Sinapaldeído	Aromas de especiarias, defumado
Taninos	Cor, Viscosidade
Acido Gálico, Ácido Elágico, Taninos	Viscosidade, Adstringência
Glicerol	Viscosidade, Dulçor
Lipídeos	Aromas frutados, Viscosidade
Lactonas	Aroma de coco
Eugenol	Aroma de cravo
Guaiacol	Aroma medicinal, fenólico

A operação de queima da madeira aplicada durante a produção dos barris tem a finalidade de dar forma às aduelas, auxiliando na envergadura. Outro processo de queima é realizado após as etapas de produção, e contribui para modificar e modular as estruturas das moléculas da madeira. Esse processo causa a degradação de polímeros, como polissacarídeos e polifenóis, e permite o surgimento de novas substâncias aromáticas, que conferem sabor diferenciado ao produto (LEÃO, 2006). O nível de degradação térmica da madeira pode também influenciar as características físicas da madeira, pois aumenta a superfície de contato com o líquido; as características químicas, mediante degradação térmica dos compostos, formação de novos componentes químicos e aumento do teor de compostos suscetíveis de serem extraídos. Consequentemente afetam as características sensoriais da bebida, aumentando sua complexidade aromática (CHATONNET, 1999).

A madeira não queimada possui poucas quantidades de furfural e traços de álcool furfúrilico. Esses compostos são encontrados somente após a queima final, etapa que produz importantes quantidades de aldeído furânicos a partir de açúcares. Assim, as hexoses, componentes da celulose são transformadas em hidroximetil-5-furfural (5HMF) e em metil-5-furfural, e as pentoses componentes da hemicelulose são transformadas em furfural. Esses compostos são oriundos da reação de *Maillard* e por desidratação (reação catalisada por ácido acético). As notas aromáticas associadas a esses compostos são "queimado", "caramelo" e "amêndoas grelhadas". Entre os polifenois formados a partir da queima, destacam-se também os originados da série guaiacil e siringil, que são responsáveis pelas sensações organolépticas de "defumado" e "especiarias". Outros compostos de destaque são os aldeídos fenólicos, composto presente em maior quantidade na madeira queimada. Destacam-se os aldeídos benzóicos (vanilina e siringaldeído) e os aldeídos hidroxicinâmicos (coniferaldeído e sinapaldeído). Possuem notas aromáticas associadas a "fumaça", "especiarias" e "fenólico" (CHATONNET; DUBOURDIEU, 1998). A maior complexidade aromática é produzida por volta de 250°C com a vanilina, formando aroma de baunilha, queimado e amêndoas. Vanilina é o maior ativador de flavor derivado da quebra da lignina (SINGLETON, 1995) (Figura 10).

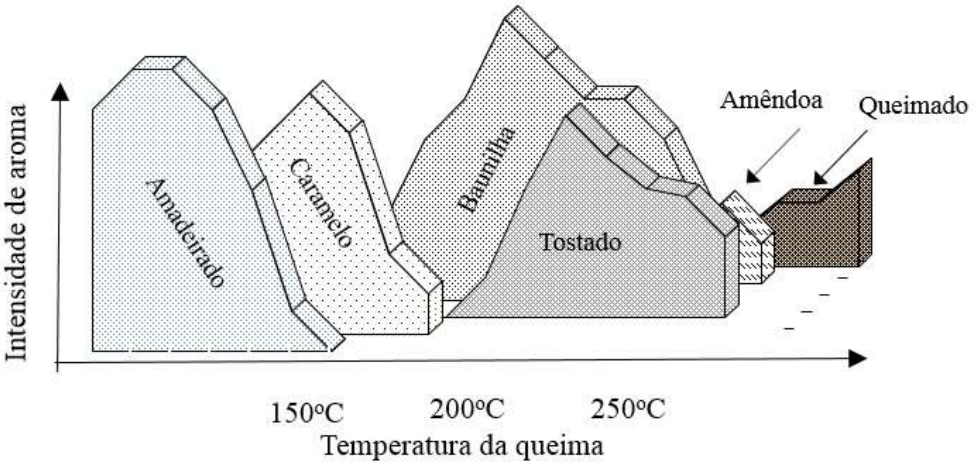


Figura 10 – Potencial aromático da madeira de acordo com a temperatura da queima (adaptado de Singleton, 1995).

Dessa forma, torna-se pertinente o estudo da composição química e das características sensoriais da aguardente de cana envelhecida em barris de diferentes espécies de madeira carvalho e com intensidades de queima.

Referências

ALCARDE, A.R. **Cachaça:** ciência, tecnologia e arte. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 2014. 96p.

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

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

ASQUIERI, E.R.; SILVA, A.G.M.; CÂNDIDO, M.A. Aguardente de jabuticaba obtida da casca e borra da fabricação de fermentado de jabuticaba. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, p. 896-904, 2009.

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.

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.

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

BORTOLETTO, A.M.; SILVELLO, G. C.; ALCARDE, A.R. Chemical and microbiological quality of sugar cane juice influences the concentration of ethyl carbamate and volatile congeners in cachaça. **Journal of the Institute of Brewing**, London, v. 121, p. 251–256, 2014.

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

_____. Assessment of chemical quality of Brazilian sugar cane spirits and cachaças. **Food Control**, Guildford, v. 54, p. 1-6, 2015.

BOSCOLO, M. **Estudo sobre envelhecimento de aguardente de cana de açúcar**. 1996. 83p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

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

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

BRASIL. Instrução Normativa n. 28 de 04 de agosto de 2014Altera o subitem 5.1.2 do Anexo da Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005. **Diário Oficial da União**. Section, 1, 7, Brasília, 4 de agosto de 2014.

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. Perfil sensorial e características físico-quimicas de aguardentes comerciais brasileiras envelhecidas e sem envelhecer. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 20, n. 1, p. 87-100, 2000.

CARDOSO, M. G. **Produção de aguardente de cana**. 2 ed. Lavras, Ed. UFLA, 2013. 340p.

CARVALHO, S.A. **Efeito do envelhecimento em tonéis de três sobre a qualidade sensorial da aguardente de cana-de-açúcar**. 2001. 91p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

CHATONNET, P. Discrimination and control of toasting intensity and quality of oak wood barrels. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 50, n. 4, p. 479-494, 1999.

CHATONNET, P.; BOIDRON, J. N. Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique – 1ère partie. **Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin**, Bordeaux, v. 23, n. 2, p. 77-78, 1989.

_____. Maîtrise de l'interaction entre vins et bois par l'appréciation du "Potentiel œnologique" du bois de chêne. **Revue des Œnologues**, Bordeaux, v. 109, p. 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**, Bordeaux, v. 4, p. 359-380, 1994.

CHATONNET, P.; BOIDRON, J N. Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique. 1ère Partie: Définition des paramètres thermiques de la chauffe des fûts en tonnellerie. **Journal International des sciences de la Vigne et du Vin**, Bordeaux, v. 23, n. 2, 77-78, 1989.

CHATONNET, P.; DUBOURDIEU, D. Comparative study of the characteristics of American white oak (*Quercus alba*) and European oak (*Quercus petraea* and *Quercus robur*) for production of barrels used in barrel aging of wines. **American Journal of Enology and Viticulture,** Davis, v. 49, n. 1, p. 79-85, 1998.

_____. Using electronic odor sensors to discriminate among oak barrel toasting levels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Davis, v. 47, n. 10, p. 4319-4322, Oct 1999.

CONNER, J.M.; PATERSON, A.; BIRKMYRE, L.; PIGGOTT, J.R. Role of organic acids in maturation of distilled spirits in oak casks. **Journal of the Institute of Brewing**, London, v. 105, n. 5, p. 287-291, Sep-Oct 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.

CONNER, J.L.; PATERSON, A.; PIGGOTT, J. The distribution of lignin breakdown products through new and used cask staves. In: PIGGOTT, J.R.; PATERSON, A. (Ed.) **Distilled beverage flavour: origin and development**. Chichester: Ellis Horwood, 1989. cap. 15, p. 177-184.

DIAS, S.; MAIA, A.; NELSON, D. Efeito de diferentes madeiras sobre a composição da aguardente de cana envelhecida. **Ciência e Tecnologia de Alimentos,** Campinas, v. 18, p. 331-336, 1998.

EFSA – EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. Ethyl carbamate and hydrocyanic acid in food and beverages. **European Food Safety Authority Journal**, Strasbourg, v. 551, p. 1-55, 2007.

EIRIZ, N.; OLIVEIRA, J.F.S.; CLIMACO, M.C. Oak wood chips in the aging of red wines. **Ciencia e Tecnica Vitivinicola**, Dois Portos, v. 22, n. 2, p. 63-71, 2007.

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.

GOLDSCHMIDT, N. Cooper vs. Forests. Which is more important? Technical Brief**.** **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 50, n. 4, p.537-538, 1999.

GÓMEZ-PLAZA, E.; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, P. Differences in the extraction of volatile compounds from oak chips in wine and model solutions. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 62, p. 127-132, 2010.

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.

INSTITUTO BRASILEIRO DA CACHAÇA. Disponível em: <http://www.ibrac.net/>. Acesso em: 15 nov. 2014.

JAARSVELD, F.P.V.; HATTINGH, S.;MINNAAR, P. Rapid induction of aging character in brandy products – Part II. Influence of type of oak. **South African Journal of Enology and Viticulture**, Stellenbosch, v. 30, n. 1, p. 16-23, 2009.

JANZANTTI, N.S. **Compostos voláteis e qualidade do sabor de cachaça**. 2004. 201p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas-SP, 2004.

LACROIX, J.-P. **Le bois de Tonnellerie de la fôret à la Vigne et au Vin**. Paris: Editions du Gerfaut, 2006.148p.

LEÃO, M.M. **Influência do termotratamento 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**. 2006. 86p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

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

LENOIR, J. **Le nez du vin**. Le fût de chêne neuf. Paris: Carnoux-en-Provence, 2004. 34p.

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: 14 abr. 2014.

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.

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.

MASSON, G.; GUICHARD, E.; FOURNIER, N.; PUECH, J.-L. Stereoisomers of beta-methyl-gamma-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.

MASSON, G.; PUECH, J. L.; MOUTOUNET, M. Localization of ellagitannins in the wood tissues of pedunculate and sessile oaks. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON POLYPHENOLS, 17.,1995. Palma de Mallorca. Polyphenols, 94. Paris: INRA, 1995. p. 285-286.

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

MIRANDA, M.B.; MARTINS, N.G.S.; BELLUCO, A.E.S.; HORII, J.; ALCARDE, A.R. Chemical profile of aguardente - Brazilian sugar cane alcoholic drink - aged in oak casks. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, p. 84-89, Dec. 2008.

MOREIRA, R.F.A.; NETTO, C.C.; DE MARIA, C.A.B. A fração volátil das aguardentes de cana produzidas no Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, p. 1819–1826, 2012.

MOSEDALE, J.R. Effects of oak wood on the maturation of alcoholic beverages with particular reference to whiskey. **Forestry,** Grosvenor Lane, v. 68, n. 3, p. 203-230, 1995.

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

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, J.R.; PUECH, J.L.; FEUILLAT, F. The influence on wine flavor of the oak species and natural variation of heartwood components. **American Journal of Enology and Viticulture,** Davis, v. 50, n. 4, p. 503-512, 1999.

NYKÄNEN, L. Formation and occurrence off flavor compounds in wine and distilled alcoholic beverages. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 37, p.89-96, 1986.

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. **Noções básicas sobre a teoria da destilação.** Piracicaba: ESALQ, 1994. 22p.

ODELLO, L.B.; BRACHESCHI, G.P.; SEIXAS, F.R.; SILVA, A.A.; GALINARO, C.A.; FRANCO, D.W. Avaliação sensorial de cachaça. **Química Nova,** São Paulo**,** v. 7, p. 1839-1844, 2009.

PEREZ-COELLO, M.S.; SANZ, J.; CABEZUDO, M.D. Determination of volatile compounds in hydroalcoholic extracts of French and American oak weed. **American Journal of Enology and Viticulture,** Davis, v. 50, n. 2, p. 162-165, 1999.

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

PUECH, J.L. Extraction and evolution of lignin products in armagnac matured in oak. **American Journal of Enology and Viticulture,** Davis, v. 32, n. 2, p. 111-114, 1981.

PUECH, J.L.; JOURET, C.; GOFFINET, B. Évolution des composés phénoliques du bois de chêne au cours du vieillissement de l’armagnac. **Sciences des Aliments,** Cachan, v. 5, n. 3, p. 379-391, 1985.

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. 346p. 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.

RECHE, R. V., LEITE NETO, A. F., SILVA, A. A., GALINARO, C. A., OSTI, R. Z., FRANCO, D. W. Influence of type of distillation apparatus on chemical profiles of Brazilian cachaças. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 6603–6608, 2007.

RIFFKIN, H.L.; WILSON, R.; HOWIE, D.; MÜLLER, S.B. Ethyl carbamate formation in the production of pot still whisky. **Journal of the Institute of Brewing**, London, v. 95, n. 2, p. 115–119, 1989.

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

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.

SOUZA, L.M.; ALCARDE, A.R.; LIMA, F.V.; BORTOLETTO, A.M. **Produção de cachaça de qualidade**. Piracicaba, Ed. USP/ESALQ/2013. Casa do Produtor Rural, 72p.

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

VIVAS, N.; SAINT-CRICQ DE GAULEJAC, N. Influence de la durée d'utilisation des barriques sur leurs apports aux vins. COLLOQUE SCIENCES ET TECHNIQUES DE LA TONNELLERIE, VIGNE ET VIN, 4., 1998**.** Bordeux. Actes des Colloques... – Bordeux, France: Publications Internationneles 1998.p. 29-35.

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

YOKOTA, S.R.C. **Qualidade sensorial e físico-química de cachaças envelhecidas em recipientes de carvalho e de algumas madeiras brasileiras.** 2002. 121p. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimtentos)) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2002.

ZIMMERLI, B.; SCHLATTER, J. Ethyl carbamate: Analytical methodology, occurrence, formation biological activity and risk assessment. **Mutation Research**, Amsterdam, v. 3, p. 325-350, 1991.

2 CONGÊNERES VOLÁTEIS NA AGUARDENTE DE CANA ENVELHECIDA EM BARRIS QUEIMADOS DE MADEIRA DE CARVALHO

Resumo

O objetivo deste capítulo foi avaliar a composição e comportamento dos indicadores de qualidade química da cachaça durante o envelhecimento em barris de carvalho francês séssil (*Quercus petraea*) e americano branco (*Quercus alba*), com diferentes intensidades de queima. Analisou-se os compostos voláteis: acetaldeído, acetato de etila, 1-propanol, isobutanol, álcool isoamílico e ácido acético por CG-FID (cromatografia gasosa com detector de indução de chamas). Os contaminantes analisados foram: metanol álcool butílico, sec-butanol (por GC-FID) e carbamato de etila por GC-MS (cromatografia gasosa acoplada com detector de espectrometria de massas). O grau alcoólico e concentração de cobre foram acompanhados. As amostras foram avaliadas com periodicidade trimestral durante dois anos. As concentrações de acetaldeído, acetato de etila e metanol aumentaram em mais de 50% do valor inicial, e consequentemente, o coeficiente de congeneres. O ácido acético foi o único composto que apresentou difença entre as espécies envolvidas. Os álcoois superiores e os contaminantes álcool butílico, sec-butanol e carbamato de etila mantiveram-se estáveis ao longo do tempo.

Palavras-chave: Envelhecimento; Cachaça; Congêneres voláteis; Contaminantes

Abstract

The aim of this chapter was to evaluate the composition and behavior of chemical quality of cachaça during aging in French oak barrels (*Quercus petraea*) and American white oak (*Quercus alba*) with different toast intensity. It analyzed the volatile compounds: acetaldehyde, ethyl acetate, 1-propanol, isobutanol, isoamyl alcohol and acetic acid by GC-FID (gas chromatography with flame induction detector). The contaminants were analyzed: methanol, 1-butanol, sec-butanol (GC-FID) and ethyl carbamate GC-MS (gas chromatography coupled with mass spectrometry detector). The alcohol content and copper concentrations were followed. The samples were evaluated every three months for two years. The concentrations of acetaldehyde, ethyl acetate and methanol increased by more than 50% of the initial value, and consequently, the coefficient congeners. Acetic acid was the only compound that showed difence between the species involved. Higher alcohols and contaminants 1-butanol, sec-butanol and ethyl carbamate were stable over time.

Keywords: Aging; Cachaça; Volatile congeners; Contaminants

2.1 Introdução

De acordo com a legislação brasileira de Padrão de Identidade e Qualidade (PIQ), a cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com

graduação alcoólica de 38% vol (trinta e oito por cento em volume) a 48% vol (quarenta e oito por cento em volume) a 20°C (vinte graus Celsius), obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, apresentando características sensoriais peculiares (BRASIL, 2005).

A produção da cachaça envolve as etapas de obtenção do mosto, fermentação e destilação. Após esses processos, torna-se fundamental o envelhecimento da bebida, que é geralmente procedido em recipientes de madeira apropriados, onde reside por um período de tempo com o objetivo de afinar seu perfil sensorial e melhorar sua qualidade química (CARDOSO, 2013).

Pela legislação brasileira, **cachaça ou aguardente de cana envelhecida refere-se à bebida que contiver, no mínimo, 50% do destilado envelhecido em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700L, por um período não inferior a um ano. Aguardente de cana ou cachaça premium é o destilado 100% envelhecido por um período mínimo de um ano. Aguardente de cana ou cachaça extra-premium é aquela 100% envelhecida por um período mínimo de três anos** (BRASIL, 2005).

A cachaça e aguardente de cana são as bebidas destiladas mais consumidas no Brasil e juntos são a quarta mais consumida no mundo, ficando atrás apenas da vodka, do soju e do baijiu. Estima-se existir no país 40 mil produtores e mais de 4 mil marcas de aguardentes. O faturamento aproximado do setor é de US$ 6 bilhões ao ano, gerando cerca de 600 mil empregos diretos e indiretos. Anualmente são produzidos aproximadamente 1,7 bilhão de litros de aguardente de cana ou cachaça no Brasil. Entretanto, menos de 1% desta produção é exportada. Um dos motivos que desfavorece as exportações de cachaça é a falta de qualidade da bebida (SOUZA et al., 2013). Além de possuir características sensoriais que agradem ao consumidor, a cachaça de qualidade deve atender a parâmetros químicos que não ofereçam riscos à saúde quando ingerida com moderação.

As Boas Práticas de Fabricação – BPF da cachaça e aguardente de cana são procedimentos que devem ser aplicados em todas as etapas do processo de produção a fim de garantir a qualidade final da bebida. O controle da qualidade da matéria-prima, a fermentação e a destilação são etapas consideradas Pontos Críticos de Controle – PCC, os quais carecem de maiores cuidados e monitoramento para evitar alterações microbiológicas e químicas, que acentuam as concentrações de contaminantes e congêneres indicadores de qualidade.

O processo de fermentação, realizado pelas leveduras, transforma os açúcares presentes no mosto em etanol e gás carbônico como produtos principais. No entanto, diversos outros compostos secundários são também formados, em quantidades menos relevantes, tais como ácidos carboxílicos, ésteres, aldeídos e álcoois superiores. Esses compostos, denominados

congêneres, participam ativamente do aroma e do sabor de bebidas destiladas (ALCARDE, 2014).

A destilação da aguardente visa a obtenção de um produto de qualidade química, determinada pelo cumprimento dos parâmetros e limites críticos de compostos contaminantes e congêneres. A Instrução Normativa Nº13 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) estabelece o Padrão de Identidade e Qualidade – PIQ para aguardente de cana e para cachaça, cuja finalidade é padronizar a composição química destas bebidas e proteger a saúde do consumidor mediante o estabelecimento de limites mínimos e máximos para congêneres e contaminantes que podem estar presentes na bebida (Tabela 3).

Tabela 3 – Limites estabelecidos pela legislação brasileira (Brasil, 2005/2014).

Componente	Limite (mg. 100^{-1} mL de álcool anidro)	
	Mínimo	máximo
CONGÊNERES		
Acidez volátil, em ácido acético	---	150
Ésteres, em acetato de etila	---	200
Aldeídos, em acetaldeído	---	30
Furfural + Hidroximetilfurfural	---	5
Álcoois superiores*	---	360
Congêneres**	200	650
CONTAMINANTES		
Álcool metílico (metanol)	-	20
Álcool butílico (1-butanol)	-	3
Álcool sec-butílico (sec-butanol)	-	10
Cobre	-	5 $mg.L^{-1}$
Carbamato de etila	-	210 $\mu g.L^{-1}$

*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 = (Acidez Volátil + Ésteres + Aldeídos + (Furfural + Hidroximetilfurfural) + Álcoois Superiores).

Para que a cachaça ou aguardente de cana atinja as especificações do PIQ, é necessário o bom gerenciamento da destilação, com a separação das frações “cabeça” e “cauda”, onde elimina-se boa parte dos contaminantes. O “coração” é a parte do destilado que dará origem à bebida e, portanto, deve ter a composição ideal para que não ofereça riscos à saúde do consumidor e caracterize a qualidade sensorial típica do produto. A fração “cabeça” deve ser separada do destilado final por conter altas concentrações de acetaldeído, acetato de etila e metanol.

O acetaldeído é o principal aldeído presente na aguardente e quando em excesso é um dos agentes responsáveis pela ressaca, sendo metabolizado no organismo pela enzima aldeído-desidrogenase, que o converte em acetato.

O acetato de etila corresponde a cerca de 80% dos ésteres na cachaça e sua produção ocorre principalmente durante a fermentação, mas também após a destilação, pela esterificação entre álcoois e ácidos da bebida. É responsável pela caracterização de aroma frutado, com notas de maçã, pêra, framboesa, pêssego e groselha; porém quando em alta concentração (acima de 200 mg. 100 mL-1) promove aroma e sabor enjoativo para a bebida.

O metanol é um álcool mais leve que o etanol, portanto é destilado com maior facilidade. A presença deste álcool em bebidas é indesejável devido à sua toxicidade, sendo resultante da degradação da pectina do bagacilho da cana que pode estar presente durante a fermentação. O ácido péctico é um polímero de ácido galacturônico, que não apresenta metoxilação e que forma colóides em água, enquanto que o ácido pectínico apresenta metoxilação em graus variados e pode ou não ser solúvel e água. (MOREIRA; NETO; de MARIA, 2012).

A fração “coração” dará origem à aguardente ou cachaça, contém todos os congêneres, porém em menores concentrações que as frações “cabeça” e “cauda”, o que resulta em um destilado equilibrado do ponto de vista sensorial e não prejudicial à saúde do consumidor.

A fração “cauda” é rica em ácido acético, furfural e 5-hidroximetilfurfural, o que são indesejáveis na cachaça e aguardente. O ácido acético é o composto responsável pela acidez da bebida e sensação de ardência e pungência após a deglutição. Está ligado à contaminação de bactérias acéticas durante e após a fermentação. A acidez elevada é promovida também pela oxidação do etanol em acetaldeído, e posteriormente ao ácido acético, o que aumenta progressivamente após o envelhecimento da bebida. O furfural e 5-hidroximetilfurfural podem ser formados pela pirogenação da matéria orgânica, tal como o uso de cana queimada para a produção da bebida e a presença de resíduos de leveduras e de açúcares, durante o aquecimento do vinho. O processo de envelhecimento da aguardente também acresce as concentrações destes compostos, visto que são derivados das macromoléculas constituintes da madeira. O excesso de furfural possui impacto sensorial negativo, contribuindo para o sabor ardente da bebida. Portanto, é desejável o controle da temperatura durante a destilação e do corte da fração “cauda”.

Álcoois superiores são produzidos pelas leveduras durante a fermentação e são compostos por álcool propílico, isobutanol e isoamílico. A presença desses álcoois na cachaça confere importância sensorial, porém quando em excesso causam efeitos negativos e desequilíbrio do buque aromático. As maiores vias para controle da produção desses álcoois

estão em manter a temperatura da fermentação em torno de 28º a 32ºC, fazer o uso de leveduras selecionadas, controle do pH do mosto (≥ 4) e evitar intensa oxigenação no tanque de fermentação. A destilação em lenta velocidade também favorece a redução da seleção deste composto (CARDOSO, 2013).

Os álcoois superiores, álcool butílico e sec-butanol são contaminantes produzidos por ação bacteriana após a fermentação, enquanto o vinho espera para ser destilado. A contaminação ocorre por falta de Boas Práticas de Fabricação (BPF) na sala de fermentação. São substancias difíceis de serem removidas por corte de fração do destilado (ALCARDE, 2014).

O cobre é o material mais utilizado nas construções de alambiques, pois tem a capacidade de catalisar reações químicas e contribuir na eliminação de odores desagradáveis. Com a formação do azinhavre (carbonato básico de cobre), nas paredes internas do alambique, o excesso de cobre pode passar para a aguardente e contaminar o produto final. Aguardentes com teores elevados de cobre indicam limpeza inadequada do alambique. Para tal, recomenda-se, manter o alambique e as serpentinas cheias com água durante os intervalos entre uma destilação e outra. A água reduz a oxidação do cobre, evitando a formação do azinhavre e a consequente contaminação da aguardente com o metal. Outro método de limpeza do alambique é a destilação prévia de solução de ácido acético ou suco de limão, pois a acidez auxilia na eliminação desse contaminante. Por ser considerado um metal tóxico e contaminante da bebida, a legislação estabelece o limite máximo de 5,0 mg do metal por litro de aguardente. No entanto, o cobre é um metal essencial ao organismo humano, sendo amplamente distribuído nos tecidos biológicos e exercendo atividade enzimática. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), a ingestão diária recomendada – IDR de cobre é de 2 mg/dia, o que corresponde ao consumo de 400 mL de aguardente contendo a concentração máxima de cobre permitida, ao considerar somente a concentração de cobre proveniente da ingestão da aguardente. Para oferecer toxidez ao organismo humano, haveria a necessidade da ingestão de 7 litros de aguardente contendo a concentração máxima de cobre permitida (OMS).

O carbamato de etila – CE é um composto potencialmente carcinogênico que normalmente está presente em bebidas destiladas, sendo este o maior fator de exposição humana (FAO). Em agosto de 2014 entrou em vigor seu limite crítico em 210 µg/L para cachaças e aguardentes brasileiras. No entanto, alguns países exigem menores concentrações para admissão em seu mercado, o que assume uma barreira à exportação. Ao longo da produção da aguardente, a presença de diversos precursores contribui para a formação do CE. Os chamados precursores são compostos como uréia, citrulina, N-carbamil fosfatos e cianeto, produzidos durante a fermentação e presentes no liquido recém destilado. Alguns estudos constatam que uma das

principais vias de formação pode ser considerada a degradação enzimática de glicosídeos cianogênicos presentes na cana-de-açúcar. Outra via de formação considerável é a da ureia, fonte nitrogenada normalmente utilizada na suplementação nutricional para leveduras em mostos industriais. Relatos científicos apontam demais fatores envolvidos na formação do CE, tais como tipo de levedura, subprodutos do seu metabolismo, contaminação bacteriana, temperatura de fermentação, teor alcoólico, acidez e pH.

A dupla destilação, também conhecida como bidestilação, consiste na realização de duas destilações sucessivas para obtenção da bebida final. A técnica é tradicionalmente utilizada para a produção de whiskies, brandies e Cognac; e pode ser aproveitada para a produção de aguardente de qualidade. Apesar da legislação brasileira não ter adotado critérios e especificações para este procedimento, subentende-se que o produto originado desta técnica deva ser denominado aguardente de cana bidestilada, não podendo referenciá-lo como cachaça, devido ao elevado grau alcoólico (> 48% v/v) que compõe o líquido bidestilado. Assim sendo, nas definições legais, quando se utiliza o processo de dupla-destilação, a bebida produzida deve ser obrigatoriamente denominada de aguardente de cana bidestilada, e nunca cachaça bidestilada, pois, invariavelmente, o "coração" obtido da segunda destilação será um destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar, com concentração alcoólica de, aproximadamente, 65% em volume. A padronização do teor alcoólico para os limites legais de aguardente deve ser efetuada com água potável.

Os estudos de Novaes (1994) foram pioneiros no uso da bidestilação para a produção da aguardente com elevada qualidade química e redução de compostos contaminantes. O procedimento consiste em realizar a destilação do vinho (com cerca de 8% v/v de álcool) em alambique simples, sem a separação das frações, e até que o teor alcoólico na saída do alambique seja de 0% (v/v). Nesta primeira destilação, o líquido resultante possui teor alcoólico em cerca de 28% (v/v) e é denominado de "flegma". Desta forma, o volume de líquido destilado será de aproximadamente 1/3 do volume total do vinho colocado no alambique. O flegma é submetido à uma segunda destilação, porém, para completar o volume do mesmo alambique é necessário a realização de três destilações do mesmo volume de vinho. Na segunda destilação, o "flegma" é colocado dentro do alambique, e com aquecimento lento, é iniciada a destilação. A separação da fração "cabeça" ocorre desde o início da destilação, correspondendo a 1 a 2% do volume do flegma na caldeira do alambique. A partir deste momento, inicia-se o recolhimento da fração "coração" que dará origem à aguardente bidestilada, obtida até que o destilado atinja 60% (v/v) de etanol na saída do condensador. A fração "coração" possui aproximadamente 70% (v/v) de grau alcoólico e deverá ser diluída na graduação alcoólica desejada entre 38 a 54% (v/v), para a

comercialização do produto. A fração “cauda” pode ser recolhida após a fração “coração” até o esgotamento do grau alcoólico na saída do condensador.

Para agregar qualidade à cachaça torna-se fundamental o envelhecimento em barris de madeira a fim de ampliar o perfil químico e sensorial. De acordo com o Padrão de Identidade e Qualidade (PIQ), “a cachaça ou aguardente de cana envelhecida refere-se à bebida que contiver, no mínimo 50% de aguardente de cana envelhecida em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700L, por um período não inferior a um ano” (BRASIL, 2005).

O envelhecimento da cachaça em barris de madeira favorece a qualidade química e afina o perfil sensorial da bebida. No entanto, a composição de congeneres voláteis e contaminantes é modificada devido às numerosas reações de oxidação e evaporação que ocorrem no líquido destilado. O objetivo deste capítulo foi monitorar a qualidade química de cachaças envelhecidas em barris novos de carvalho francês (*Quercus petraea)* e americano (*Quercus alba*) com tratamento térmico, dessa forma, avaliou-se as concentrações de congêneres voláteis e contaminantes estabelecidos pelo Padrão de Identidade e Qualidade, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil.

2.2 Material e métodos

2.2.1 Fabricação da aguardente

A aguardente 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 18ºBrix, 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; CONNER, 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 é destilado e procede-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). A Figura 11 indica o aparelho de destilação utilizado para produção da aguardente.

Figura 11 – Alambique de cobre utilizado na destilação da aguardente
Crédito: Gehard Waller (ACOM – ESALQ/USP).

2.2.2 Envelhecimento

Após a fabricação da aguardente, a fração coração do destilado foi diluída para 55% (v/v) e acondicionada em 18 barris novos de 225L de carvalho francês (*Quercus petraea*) e carvalho americano (*Quercus alba*). As madeiras de carvalho permaneceram durante 24 meses em maturação ao ar livre, para posterior fabricação dos barris. Todos os barris foram fabricados na empresa *Tonelleries de Bourgogne*, em *Meursault*, França. Foram utilizados seis barris de carvalho francês com queima média (Nièvre médio - NM), seis com queima forte (Nièvre forte - NF) e seis barris de carvalho americano queima média (Tennessee Médio - TM), onde armazenaram a cachaça durante 24 meses de experimento. O local de envelhecimento foi mantido sob temperatura ambiente (22 ± 5 °C), umidade relativa de 55 ± 10°C e protegido de vibrações. A Figura 12 relata a disposição do local de envelhecimento.

Figura 12 – Barris de carvalho francês e americano utilizados para o envelhecimento da aguardente

2.2.3 Análise de grau alcoólico e cobre

A determinação da concentração alcoólica dos destilados foi realizada em densímetro digital DMA 4500 (Anton Paar), após destilação da amostra por arraste de vapor em destilador de álcool de laboratório (TE 012 – Tecnal). A concentração de cobre dos destilados foi determinada por análise quantitativa em colorímetro (Test Kit Copper – Poket ColorimeterTM da HACH).

2.2.4 Compostos voláteis analisados por cromatografia em fase gasosa com detector de indução de chamas (GC-FID)

Os padrões empregados foram acetaldeído, acetato de etila, metanol, n-propanol, isobutanol, 1-butanol, iso-amílico e ácido acético (Merck – Darmstadt, Germany), e 1-butanol (Sigma-Aldrich – St. Louis, USA). Todos os padrões cromatográficos foram de 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), sec-butanol (0,5 a 12,5), 1-propanol (30 a 150), iso-butanol (2 a 20), 1-butanol (0,75 a 3,75), iso-amílico (50 a 300) e ácido acético (30 a 300) em meio hidroalcoólico (etanol 40% v/v), procurando-se reproduzir as condições da matriz analisada. Utilizou-se a regressão linear, plotando-se a relação área dos picos dos padrões/área do padrão interno versus

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

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 manual com divisão de fluxo (split) de 1:25 com um volume de injeção de 1,0 µL da amostra, em triplicata. O fluxo do gás de arraste na coluna (H_2) 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 ºC a uma taxa de 20 ºC min-1 (isoterma de 1 min) e aumento a 30°C min-1 até 180°C (isoterma de 4 min).

2.2.5 Análise do furfural e 5-hidroximetilfurfural por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

Os padrões empregados nesta análise foram 5-hidroximetilfurfural e furfural, 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 como solvente da fase móvel foi proveniente de sistema de ultrapurificação Milli-Q. 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, com concentrações de 1000mg.L^{-1}. A preparação das curvas analíticas foi feita com a diluição das soluções estoque.

As curvas analíticas foram preparadas contendo pontos concentrações de 2,5 a 30mg/L. 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 4). 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 40ºC (BORTOLETTO; ALCARDE, 2013).

Tabela 4 – 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%)

2.2.6 Análise de carbamato de etila por cromatografia em fase gasosa acoplada com detector de espectrometria de massas (GC-MS)

A concentração de carbamato de etila foi realizada utilizando um cromatógrafo Shimadzu GC 2010, com detector de massas Shimadzu QP-2010 PLUS operando em modo SIM (m/z = 62), equipado com coluna cromatográfica capilar de fase polar (polietilenoglicol esterificada), HP-FFAP (49m x 0,20 mm x 0,33µm). As temperaturas do injetor e da interface do detector foram 230ºC e 240ºC, respectivamente. Empregou-se a seguinte programação de temperatura para o forno: início com 90°C (2 min), elevação para 150ºC a uma taxa de 10°C/min, seguido de aquecimento para 220ºC a uma taxa de 40°C/min na qual permaneceu por 2 min. O volume injetado foi de 2,0µL no modo “splitless” automático. O gás de arraste foi hélio com fluxo de 1,5 mL/min (ALCARDE et al., 2012).

As amostras foram injetadas nos cromatógrafos em triplicata. A quantificação dos compostos foi realizada com base em curvas analítica externas construídas a partir de seis pontos de concentração padrões. 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) 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 5. O limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) foram calculados segundo Lanças (2004).

Tabela 5 – Tempo de retenção, (TR), Limite de Detecção (LD), e Limite de Quantificação (LQ) de congêneres voláteis, contaminantes, e coeficientes de correlação (a, b, r2) das curvas analítica em solução alcoólica (40% v.v-1)

Congeneres voláteis e contaminantes	TR (min)	LD (mg/100mL EA)	LQ (mg/100mL EA)	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
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
Metanol	1,62	0,159	0,534	0,7847	0,0486	0,965
Álcool butílico	5,99	0,061	0,200	0,2036	0,1331	0,997
sec-butanol	4,02	0,215	0,710	0,2667	0,0024	0,999
Carbamato de etila[1]	10,15	0,180	0,550	64,71	1241,67	0,9984

[1]µg/L

EA: etanol anidro

2.2.7 Análise estatística dos resultados

Os resultados foram analisados estatisticamente por análise de variância (ANOVA) e Testes de Tukey. Todas as análises estatísticas foram realizadas pelo programa SAS (STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM, 1996).

2.3 Resultados e discussão

Após os 24 meses de envelhecimento, o teor alcoólico das aguardentes reduziu em cerca de 3,5% do teor inicialmente constatado. Portanto, pode se considerar que houve perda para o ambiente em aproximadamente 1,7% ao ano. Não foram observadas relações entre a queima e a origem da madeira do tonel quanto ao grau alcoólico (NM=NF=TM), (Figura 13).

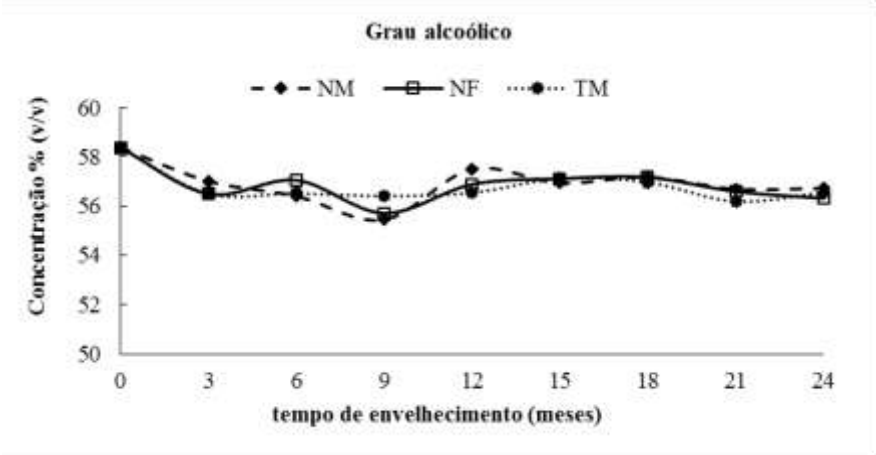


Figura 13 – Grau alcoólico ao longo de 24 meses de envelhecimento da aguardente em toneis de carvalhos francês e americano

As fibras da madeira dos toneis sofrem um processo de secagem antes da confecção do mesmo, sendo assim, ao adicionar líquido no seu interior, há um período de absorção do líquido nos primeiros dias de contato com a madeira. Com o passar do tempo, o processo dinâmico confere o retorno de moléculas da bebida para o interior do tonel, juntamente com os compostos extraíveis da madeira. A molécula de álcool, por ser mais volátil, é absorvida com mais facilidade que a molécula da água, o que faz com que o teor alcoólico diminua nos primeiros momentos e retorne lentamente com o passar do tempo, considerando ainda, teor de álcool perdido por evaporação para o ambiente (SINGLETON, 1995).

O teor de cobre das amostras envelhecidas diminuiu gradativamente com relação ao teor de cobre inicial, porém não houve diferenças entre os toneis (NM=NF=TM). A partir dos 12 meses de envelhecimento observa-se a estabilização da concentração de cobre. A molécula de cobre pode ter sido adsorvida pela madeira, conforme observado em trabalhos anteriores (ALCARDE; SOUZA; BORTOLETTO, 2012). Alguns autores identificaram a queda da concentração de cobre após o envelhecimento (SCALBERT et al., 1998). Este metal é facilmente impregnado e absorvido pela madeira e sua concentração é reduzida, principalmente em barris novos. No entanto, ressaltamos a importância do acompanhamento do comportamento desta molécula durante o envelhecimento, pois talvez possa ser considerada uma via de redução deste composto (Figura 14).

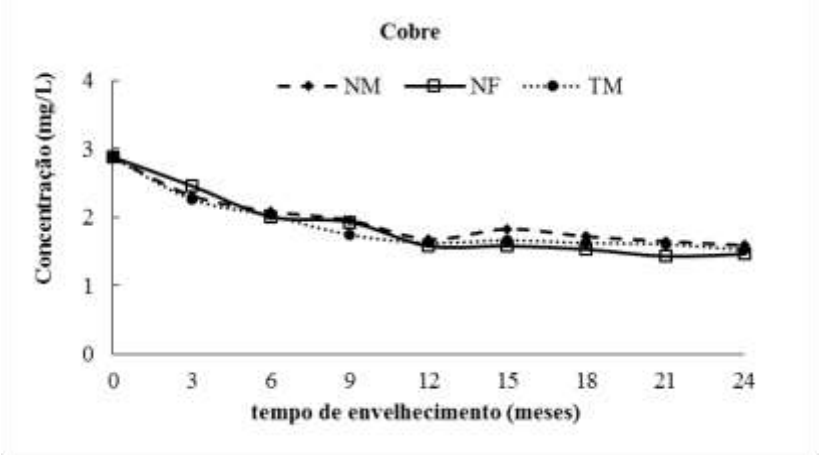


Figura 14 – Teor de cobre ao longo de 24 meses de envelhecimento da aguardente em toneis de carvalhos francês e americano

Todos os congêneres voláteis tiveram suas concentrações acima do limite de detecção (LD) desde o primeiro mês de envelhecimento da cachaça.

Considerados contaminantes em destilados, o álcool butílico (1-butanol), sec-butanol e metanol possuem limites máximos permitidos de acordo com a legislação brasileira. O álcool butílico (máx de 3mg.100L^{-1} de álcool anidro), sec-butanol (máx de 10 mg.100mL^{-1} de álcool anidro) e metanol (máx de 20 mg.100mL^{-1} de álcool anidro) (BRASIL, 2005), exercem importante papel na sanidade do produto quando é analisado do ponto de vista da segurança alimentar em perigos químicos.

As concentrações de 1-butanol e sec-butanol não apresentaram aumento significativo, mantendo-se praticamente as mesmas ao longo do tempo. Com relação ao metanol, o aumento da concentração foi observado e o valor inicial duplicou no contato com os barris. O metanol é formado pela degradação da hemicelulose (LITCHEV, 1989), que pode ser oriunda da fermentação do caldo de cana-de-açúcar na presença de bagacilhos, e da degradação da hemicelulose da madeira, durante o envelhecimento. Contudo, os teores desses contaminantes não ultrapassam o limite determinado na legislação brasileira (BRASIL, 2005), e não foi observada diferença entre origem do carvalho e queima, com relação à estes contaminantes (Figura 15).

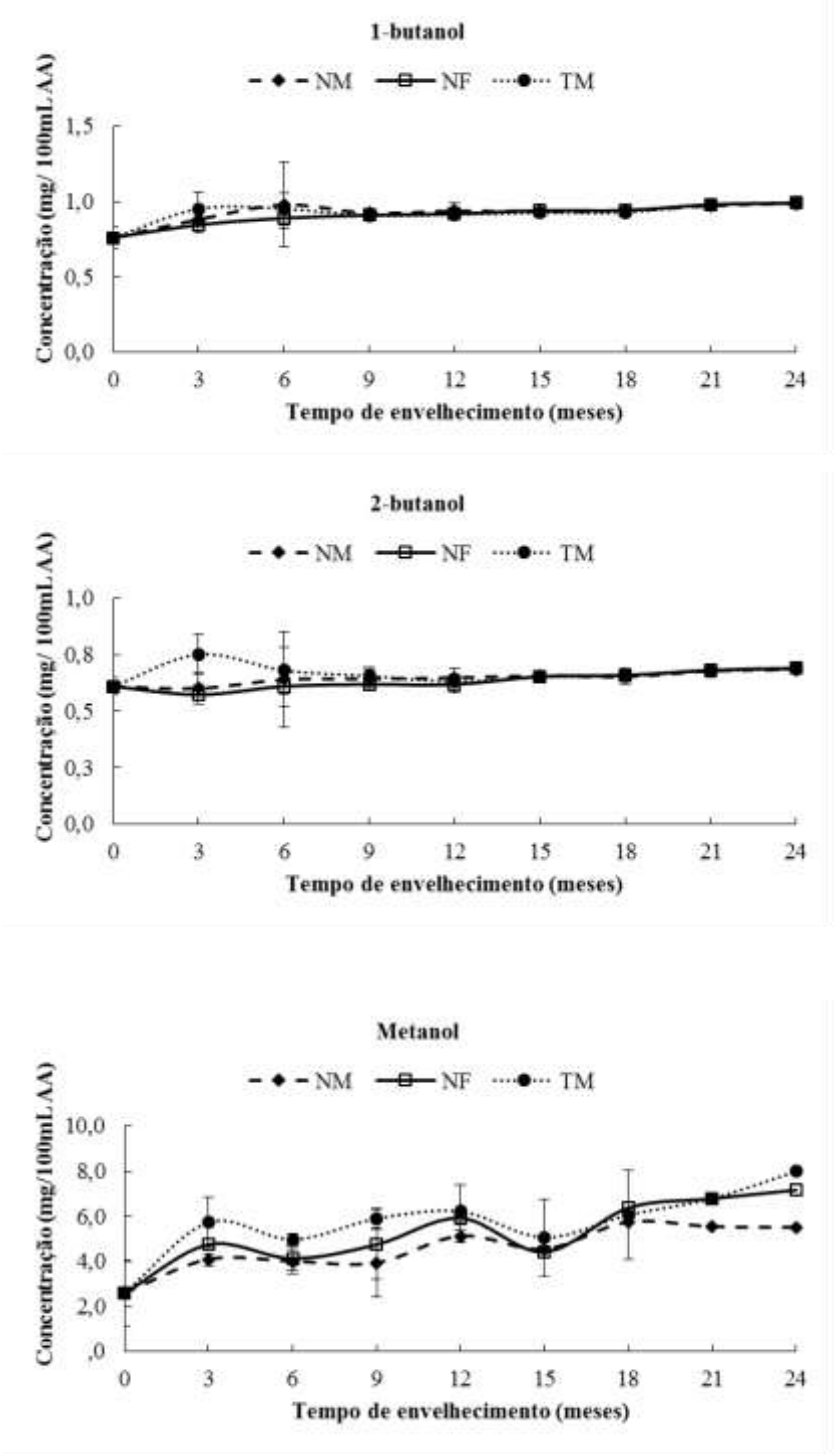


Figura 15- Concentrações dos contaminantes voláteis (mg/100mL de álcool anidro) ao longo dos 24 meses de envelhecimento

As concentrações de acetaldeído e acetato de etila aumentaram em cerca de 50% ao final de 24 meses, com relação ao valor inicial na aguardente. Em ambos, não houve diferença entre os tratamentos (Figura16), e não ultrapassaram o limite máximo descrito pela legislação (BRASIL, 2005).

A maior concentração de acetaldeído e acetato de etila concentra-se na fração "cabeça" da destilação, que deve ser eliminada a fim de evitar a presença de altos níveis destes compostos e prejudicar a saúde do consumidor. Apesar de ser estabelecido um limite máximo, ésteres (em acetato de etila e outros) favorecem a qualidade sensorial da aguardente devido ao aroma típico, agradável, suave e não pungente que adquire com o envelhecimento (CARDOSO, 2013).

O acetato de etila é o éster predominante em cachaças, correspondendo a cerca de 80% do total. Os ésteres são produzidos durante a fermentação pelas leveduras e, também, durante o envelhecimento pela esterificação de ácidos graxos com etanol (LITCHEV, 1989). É também oriundo da esterificação entre etanol e ácido acético, sendo formado com o decorrer do período de maturação (JANZANTI, 2004). Essas reações também ocorrem em bebidas armazenadas em recipientes inertes, porém de forma mais lenta, uma vez que não há participação das reações intrínsecas ao processo de envelhecimento. No entanto, o envelhecimento acelera o processo oxidativo do destilado e aumenta a produção de ésteres aromáticos, que participam ativamente da qualidade do buquê aromático.

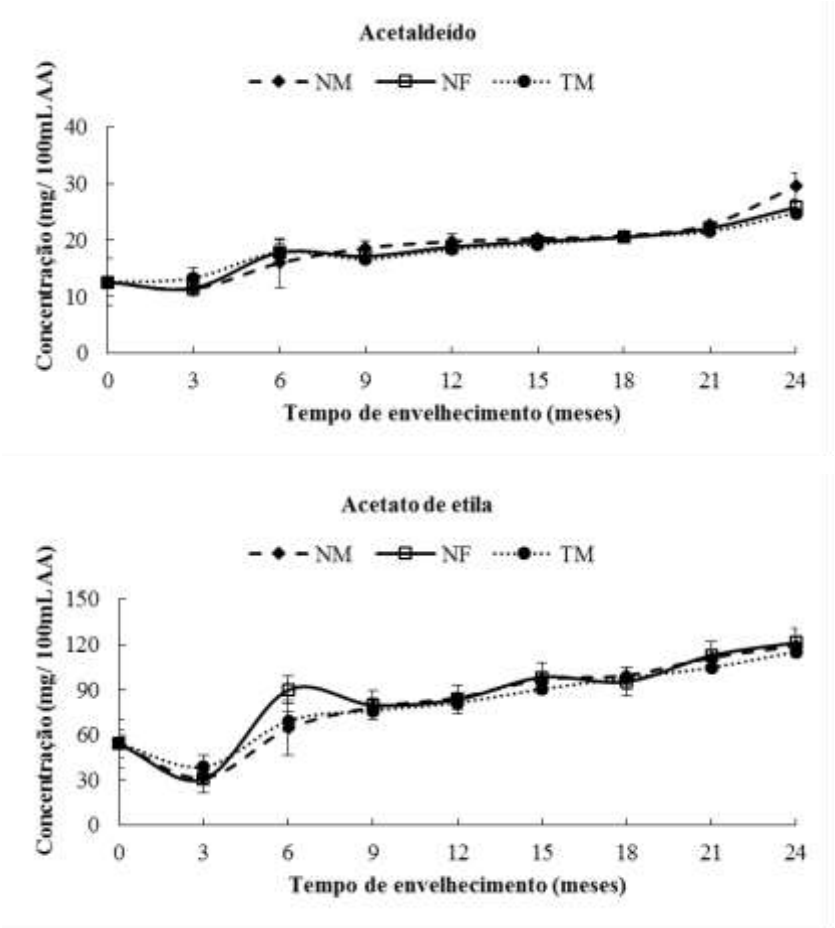


Figura 16 – Concentrações de acetaldeído e acetato de etila (mg/100mL de álcool anidro) ao longo dos 24 meses de envelhecimento

Durante o envelhecimento, as cachaças apresentaram aumento progressivo nas concentrações de ácido acético. O valor inicial foi triplicado ao final dos 24 meses (Figura 17). Mesmo com o aumento expressivo, a aguardente envelhecida apresentou acidez volátil abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação brasileira, 150 mg.100 mL–1 AA (álcool anidro) expressos em ácido acético (BRASIL, 2005).

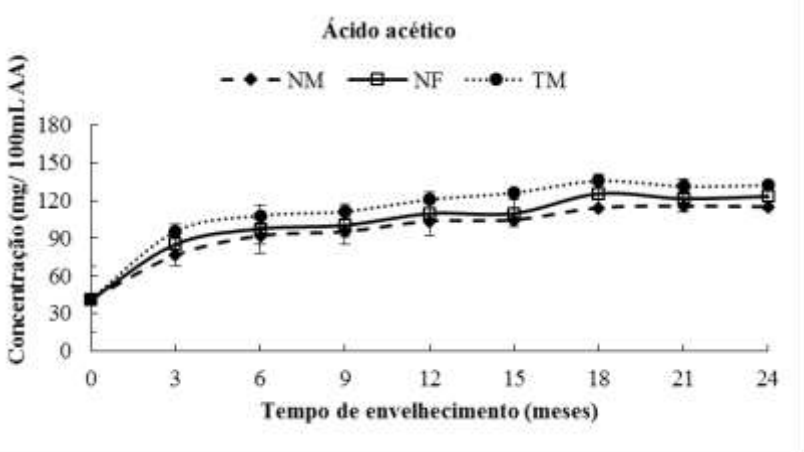


Figura 17 – Concentrações de ácido acético (mg/100mL de álcool anidro) ao longo dos 24 meses de envelhecimento

O ácido acético foi o único composto volátil que diferenciou de acordo com a origem e espécie de carvalho. Barris de carvalho americano apresentaram concentrações de ácido acético em cerca de 14% mais elevadas que em barris franceses. A queima não foi relevante para promover diferenciação nas concentrações dos congêneres voláteis.

A elevada acidez é considerada defeito sensorial da aguardente e é gerada pela presença de ácidos, principalmente o ácido acético. O envelhecimento em barris de madeira agrega ácidos orgânicos não voláteis que também favorecem o aumento da acidez da bebida. A oxidação do etanol em acetaldeído conduz à formação de ácido acético, porém pode ser também formado pela degradação da hemicelulose (LITCHEV, 1989). Desta forma, a acidez é gerada tanto no processo de produção da aguardente, quanto no envelhecimento.

A acidez volátil da cachaça aumenta progressivamente durante o envelhecimento (CARDELLO; FARIA, 1997; MIRANDA et al., 2008), sendo assim, o controle do aumento da acidez deve ser procedido para que não comprometa a qualidade da bebida.

A porosidade das madeiras dos toneis, decorrente da estrutura natural dos arranjos dos seus canais fibrosos, pode permitir maior oxidação da bebida e, consequente, o

aumento da sua acidez. De acordo com Guymon e Crowell (1968), a acidez em bebidas alcoólicas envelhecidas em toneis de carvalho deve-se também aos demais compostos extraídos da madeira; sendo quantidades consideráveis de ácidos fenólicos (ácido gálico, tanínico, ferúlico, siríngico e vanílico).

A concentração de álcoois superiores é calculada pela soma dos álcoois 1-propanol, isobutanol e isoamílico. As concentrações de álcoois superiores oscilaram durante os primeiros nove meses de envelhecimento, porém estabilizaram após este período, finalizando praticamente com as mesmas concentrações iniciais (Figura 18). Não houve efeito da madeira e queima. As concentrações dos álcoois superiores não superaram o limite máximo permitido pela legislação (360 mg.100 mL–1 AA - Brasil, 2005).

Os álcoois superiores caracterizam-se por conter mais de dois átomos de carbono e provavelmente resultam do metabolismo das leveduras com nutrientes nitrogenados, sendo também influenciado pela temperatura da fermentação e pelo processo e tipo de equipamento utilizado para a destilação (LÉAUTÉ, 1990). De acordo com Cardoso (2013) 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 cachaça.

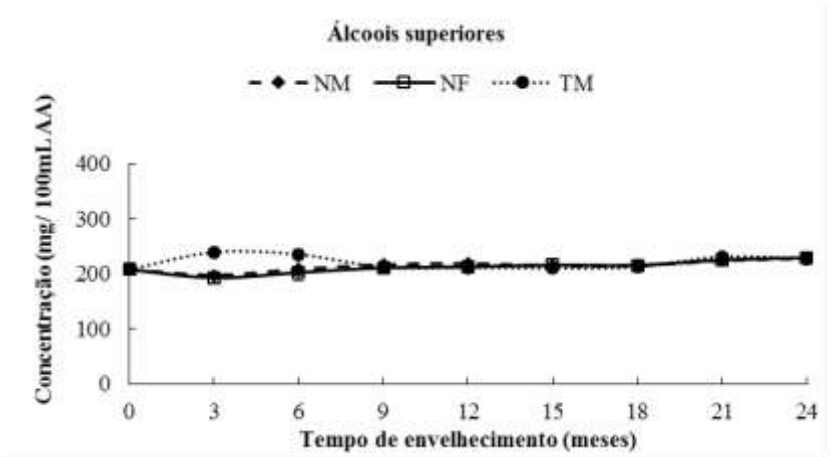


Figura 18 – Concentrações de álcoois superiores (mg/100mL de álcool anidro) ao longo dos 24 meses de envelhecimento

O coeficiente de congêneres representa a soma de aldeídos (acetaldeído), ésteres (acetato de etila), álcoois superiores (1-propanol + iso-butanol + isoamílico), acidez volátil (ácido acético), furfural e hidroximetilfurfural (BRASIL, 2005). Os limites determinados pela legislação variam de 200 à 650 mg.100mL^{-1} AA. Nos três tratamentos

houve aumento da concentraçao em cerca de 40% com relação ao valor inicial e não foi observada relação entre carvalho e queima (Figura 20).

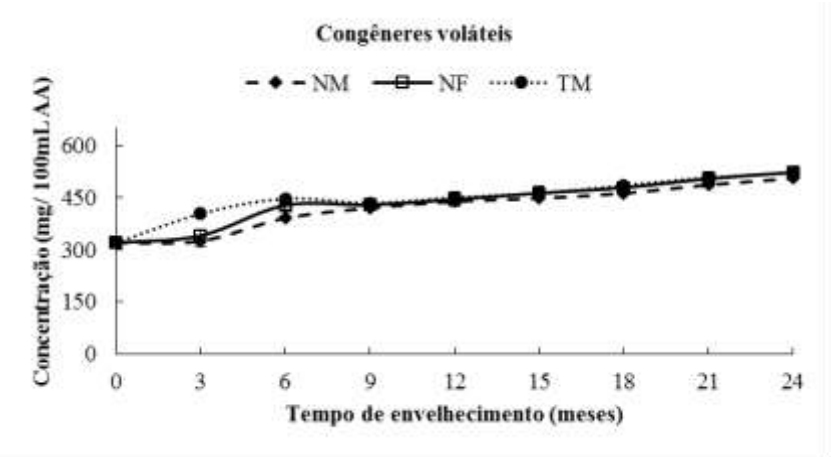


Figura 19 – Congêneres voláteis (mg/100mL de álcool anidro) ao longo dos 24 meses de envelhecimento

O carbamato de etila apresentou concentrações semelhantes ao longo do período de envelhecimento. Não houve relações entre os tratamentos dos barris com as concentrações de carbamato de etila (Figura 20).

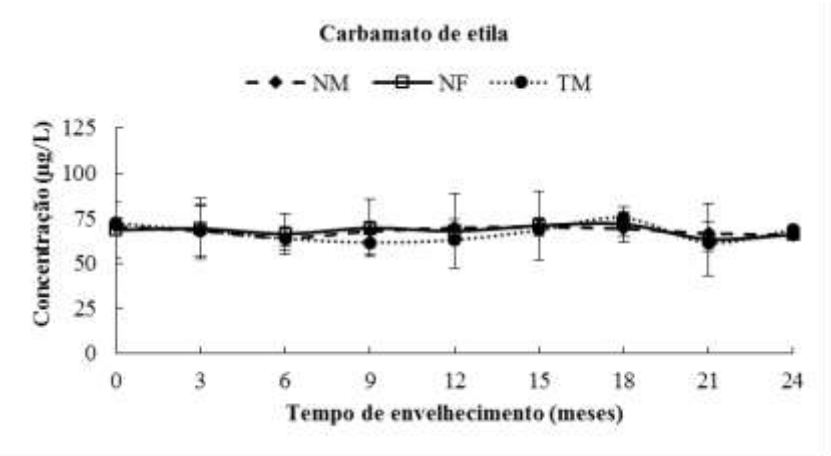


Figura 20 – Concentração de carbamato de etila (µg/L) ao longo dos 24 meses de envelhecimento

Apesar da maior concentração de carbamato de etila ser formada entre 24 48 horas após a destilação (RIFFKIN et al., 1989), a concentração final em bebidas destilada depende do teor inicial deste composto e dos precursors ativos, tais como cianeto de hidrogênio, cianato e outros complexos cianogênicos. Alguns estudos sugerem que a formação de carbamato de etila acentua-se com o envelhecimento em barris de madeira (AYLOTT et al., 1990; ANJOS et al., 2011; ANDRADE SOBRINHO et al., 2009; ALCARDE; SOUZA; BORTOLETTO, 2014).

Aylott et al., (1990) avaliaram a concentração de CE em whisky envelhecido por 3 anos. Após 42 dias, constatou-se um rápido aumento e após 3 anos de maturação, a concentração estabilizou-se em 70ppb.

Anjos, et al., (2011) estudaram a influência de recipientes de vidro e de barris de madeira na formação do carbamato de etila em cachaças recém-destiladas. Os recipientes de vidro proporcionaram aumento significativo na concentração deste contaminante desde o segundo mês após a destilação (variou de <LD a 17,46 μg L-1), enquanto que a cachaça armazenada em barris apresentou concentração acima do limite de detecção somente após o nono mês (variou de <LQ a 18,51 μg L-1).

Andrade Sobrinho et al., (2009) simularam o tempo de "descanso" da cachaça, como também o tempo de permanência da bebida na prateleira, antes de seu consumo, e constataram que a concentração de CE após 36 meses de estocagem da cachaça variou de -5,3 a 6,7%, sugerindo a estabilidade na concentração deste composto após a sua formação.

Nóbrega et al., (2009) estudaram o teor de carbamato de etila em cachaças brancas e envelhecidas em barris de diferentes madeiras. Cachaças brancas (não envelhecidas) apresentaram maiores teores de carbamato de etila que as cachaças envelhecidas. Os autores concluíram que possivelmente esse contaminante pode ser formado, não somente quando a bebida é mantida estocada em recipientes que não são de madeira, mas também quando há a estocagem da cachaça em barris e toneis de diferentes espécies de madeiras.

Alcarde, Souza e Bortoletto (2014) constataram que a concentração de carbamato aumenta gradualmente durante o período de envelhecimento, porém o volume da cachaça no interior do barril é reduzido devido à evaporação de voláteis para o ambiente. A redução do volume, portanto, justifica o aumento da conconcentração do CE ao longo do tempo.

Além disso, segundo estudos realizados por Battaglia et al., 1990 e Nagato et al., 2003 consideraram que o armazenamento em madeira pode reduzir a formação de CE em aguardentes, pois o barril pode funcionar como um impedimento da passagem de luz para a bebida, visto que a luz pode ser um fator que contribui para a formação do carbamato de etila.

A concentração estável de CE encontrada neste estudo, sugere que o envelhecimento não proporcionou aumento deste composto.

2.4 Considerações finais

O comportamento dos congêneres voláteis sofreu efeito com o envelhecimento. As concentrações de acetaldeído, acetato de etila e metanol aumentaram em mais de 50% do valor inicial, e consequentemente, o coeficiente de congeneres.

O ácido acético foi o único composto que apresentou difença entre as espécies envolvidas. Barris de carvalho americano apresentaram concentrações 14% mais elevadas que os demais, porém os tratamentos térmicos não exerceram influência. A perda média do teor alcoólico foi de 1,7% ao ano e a concentração de cobre foi reduzida até os 12 meses e estabilizou-se após este período.

Álcoois superiores e os contaminantes álcool butílico (1-butanol), sec-butanol e carbamato de etila mantiveram-se estáveis ao longo do tempo, e portanto, o envelhecimento não proporcionou aumento destes compostos.

Referências

ALCARDE A.R.; SOUZA L. M.; BORTOLETTO A.M. Formation of volatile and maturation-related congeners during the aging of sugarcane spirit in oak barrels. **Journal of the Institute of Brewing**, London, v. 120, n. 4, p. 529-536, 2014.

ALCARDE, A.R. **Cachaça**: ciência, tecnologia e arte. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 2014. 96p.

ALCARDE, A.R.; SOUZA, L.M.; BORTOLETTO, A.M. Ethyl carbamate kinetics in double distillation of sugar cane spirit. Part 2: influence of type of pot still**. Journal of the Institute of Brewing**, London, v. 118, p. 352–355, 2012.

ANDRADE-SOBRINHO, L.G., BOSCOLO, M., LIMA-NETO, B.S., FRANCO, D.W. Carbamato de etila em bebidas alcoólicas (cachaça, tiquira, uísque e grapa). **Química Nova**, v.25, p. 1074–1077, 2002.

ANJOS, J.P.; CARDOSO, M.G.; SACZK, A.A.; ZACARONI, L.M.; SANTIAGO, W.D.; DÓREA, H.S.; MACHADO, A.M.R. Identificação do carbamato de etila durante o armazenamento da cachaça em tonel de carvalho (*Quercus* sp) e recipiente de vidro. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, p. 874–878, 2011.

AYLOTT, R.I.; COCHRANE, G. C.; LEONARD, M. J.; MACDONALD, L. S.; MACKENZIE, W.M.; MCNEISH, A S.; WALKER, D.A. Ethyl carbamate formation in grain based spirits. Part I: Post-distillation ethyl carbamate formation in maturing grain whisky. **Journal of the Institute of Brewing**, London. v. 96, p. 213–221, 1990.

BATTAGLIA, R.; CONACHER, B.S.; PAGE, B.D. Ethyl carbamate in alcoholic beverages and foods: a review. **Food Additivies and Contaminants**, London, v. 7, n. 4, p. 477-496, 1990.

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

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

Brasil. Instrução Normativa n. 28, de 08 de agosto de 2014. Altera o subitem 5.1.2 do Anexo da Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005. **Diário Oficial da União**. Section, 1, 7, Brasília, 4 de agosto de 2014.

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 CEPPA, Curitiba, v. 15, p. 87–100. 1997.

CARDOSO, M. G. **Produção de aguardente de cana**. 2 ed. Lavras, Ed. UFLA, 2013. 340p.

GUYMON, J.F.; CROWELL, E.A. Separation of vanillin, syringaldehyde, and other aromatic compounds in the extracts of French and American oak woods by brandy and aqueous alcohol solutions. **Plants Foods for human nutrition**, Unidad Irapuato, v. 16, p. 320–333, 1968.

JANZANTTI, N.S. **Compostos voláteis e qualidade do sabor de cachaça**. 2004. 201p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas-SP, 2004.

LANÇAS, F. M. **Validação de Métodos Cromatográficos**. Métodos Cromatográficos de Análise. Ed. Rima. 62p. 2004.

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

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.

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

NÓBREGA, I.C.C.; PEREIRA, J.A.P.; PAIVA, J.E.; LACHENMEIER, D.W. Ethyl carbamate in pot still cachaças (Brazilian sugar cane spirits): Influence of distillation and storage conditions. **Food Chemistry**, Reading, v. 117, p. 693-697, 2009.

NOVAES, F.V. **Noções básicas sobre a teoria da destilação.** Piracicaba: ESALQ, 1994. 22p.

PIGGOTT, J.R.; CONNER, J.M. In: LEA, A.G.H.; PIGGOTT, J.R. (Ed.). Whiskies. **Fermented beverage production**. 2nd ed. New York: Kluwer Academic; Plenum Publ., 2003. chap. 11, p. 239-262.

RIFFKIN, H.L.; WILSON, R.; HOWIE, D.; MÜLLER, S.B. Ethyl carbamate formation in the production of pot still whisky. **Journal of the Institute of Brewing**, London, v. 95, n. 2, p. 115–119, 1989.

SCALBERT, A.; CAHILL, D.; DIROL, D.; NAVARRETE, M.A.; TROYA, M.T., Van LEEMPUT, M.M. Tannin/Copper Preservation Treatment for Wood. **Holzforschung**, Berlin, v. 52, p. 133–138, 1998.

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.

SOUZA, L.M.; ALCARDE, A.R.; LIMA, F.V.; BORTOLETTO, A.M. **Produção de cachaça de qualidade**. Piracicaba, Ed. USP/ESALQ, 2013. - Casa do Produtor Rural. 72p.

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM - SAS. Sas/Qc software: usage and reference. 2nd ed. Cary, 1996.

3 CONGÊNERES DE MATURAÇÃO NA AGUARDENTE DE CANA ENVELHECIDA EM BARRIS QUEIMADOS DE MADEIRA DE CARVALHO

Resumo

O objetivo deste capítulo foi avaliar o comportamento de congêneres de maturação durante o envelhecimento de cachaça em barris novos de carvalho francês séssil (*Quercus petraea*) e americano branco (*Quercus alba*), com diferentes queimas. Os compostos químicos analisados por HPLC (cromatografia líquida de alta eficiência) foram: ácido gálico, 5-hidroximetilfurfural, furfural, vanilina, ácido vanílico, ácido siríngico, siringaldeído, guaiacol, coniferaldeído e sinapaldeído. A intensidade de cor, compostos fenólicos totais e glicerol foram determinados por espectrofotometria. As amostras foram avaliadas com periodicidade trimestral durante dois anos. O monitoramento dos congêneres de maturação permitiu caracterizar o processo de envelhecimento da cachaça em barris novos de carvalho. 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. As cachaças apontaram equilíbrio das vias de oxidação e formação dos congêneres derivados da lignina da madeira. O grau de maturação da bebida pôde ser estimado por comparação da velocidade de evolução dos compostos com destilados estudados em literatura. Sugere-se que a maior evolução é obtida até um ano de envelhecimento e que barris de carvalho francês com queima média permitiram a evolução ideal dos congêneres para a formação de novos compostos no destilado.

Palavras-chave: Envelhecimento; Cachaça; Congêneres de maturação; Barris de carvalho; madeira queimada

Abstract

The aim of this chapter is to evaluate the behavior of similar maturity for the sucarcane spirit aging in new oak barrels sessile French (*Quercus petraea*) and American white oak (*Quercus alba*), with diferente wood toast. The chemical compounds analyzed by HPLC (high-performance liquid chromatography) were gallic acid, 5-hydroxymethylfurfural, furfural, vanillin, vanillic acid, syringic acid, syringaldehyde, guaiacol, and coniferaldehyde sinapaldehyde. The color intensity, total phenolics and glycerol were determined by spectrophotometry. The samples were evaluated every three months for two years. The monitoring of maturation congeners allowed to characterize the aging of spirit in new oak barrels. The type and origin of the oak wood, as well as the intensity of the heat treatment influenced the change in concentrations of all congeners maturation. Cachaças pointed balance of oxidation pathways and formation of derivatives of lignin from wood counterparts. The degree of maturation of the beverage can be estimated by comparing the rate of evolution of the compounds of distilled studied in literature. It is suggested that the greatest progress is achieved within one year of aging and French oak barrels of medium toast allowed the ideal evolution of the counterparts to the formation of new compounds in the distillate.

Keywords: Aging; Cachaça; Maturation congeners, Oak barrels; Toasted wood

3.1 Introdução

De acordo com a legislação brasileira de Padrão de Identidade e Qualidade (PIQ), **a cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38% vol (trinta e oito por cento em volume) a 48% vol (quarenta e oito por cento em volume) a 20°C (vinte graus Celsius), obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, apresentando características sensoriais peculiares** (BRASIL, 2005). A produção da cachaça envolve as etapas de obtenção do mosto, fermentação e destilação. Após esses processos, torna-se fundamental o envelhecimento da bebida, que é geralmente procedido em recipientes de madeira apropriados, onde reside por um período de tempo com o objetivo de afinar seu perfil sensorial e melhorar sua qualidade química (CARDOSO, 2013).

Pela legislação brasileira, **cachaça ou aguardente de cana envelhecida refere-se à bebida que contiver, no mínimo, 50% do destilado envelhecido em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700L, por um período não inferior a um ano. Aguardente de cana ou cachaça premium é o destilado 100% envelhecido por um período mínimo de um ano. Aguardente de cana ou cachaça extra-premium é aquela 100% envelhecida por um período mínimo de três anos** (BRASIL, 2005).

A madeira de carvalho é a principal madeira utilizada no envelhecimento de bebidas alcoólicas, adquirindo supremacia mundial, pois participa ativamente dos parâmetros sensoriais da bebida de qualidade graças à extração de moléculas aromáticas e taninos hidrolisáveis. A etapa de envelhecimento em carvalho é muito importante e deve ser cuidadosamente procedida a fim de preservar e melhorar a boa qualidade da bebida (RAMIREZ-RAMIREZ, 2002).

O carvalho (*Quercus sp*) é representado por mais de 250 espécies no mundo, cujas se situam majoritariamente nas zonas temperadas no hemisfério norte do planeta: o carvalho peduncular (*Quercus robur Linn, Quercus pedunculata Ehrh.*), o carvalho séssil (*Quercus petraea Liebl, Quercus sessiliflora Sm.*), o carvalho branco (*Quercus alba l.*), e o vermelho da América do Norte (*Quercus rubra*) (LACROIX, 2006). Peyron, Davaux e Feuillat (1995), 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 e o modo como conduzir a floresta. Considerados parâmetros relevantes na escolha do produtor, os fatores influenciam e interagem sobre a qualidade da madeira e, consequentemente interferem no perfil sensorial da bebida.

Na Europa, as tonelarias utilizam preferencialmente dois tipos de carvalho, o carvalho pedunculado (*Quercus robur*) e 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, o grau de abertura dos canais fibrosos da madeira (*grain*), que garante completamente o estanque do barril (CHATONNET; DUBOURDIEU, 1998).

A produtividade do carvalho americano ideal para a produção de toneis é maior que o carvalho europeu, sendo que as áreas de produção nos Estados Unidos são Kentucky, Missouri e Tennessee, produzindo principalmente nas espécies *Quercus alba, Quercus bicolor e Quercus macrocarpa* (PEREZ-COELLO; SANZ; CABEZUDO, 1999; CONNER; REID; JACK, 2003). A zona de produção de carvalho americano encontra-se entre 30° e 65° de latitude norte. Na America, os Estados Unidos é o país localizado nestas coordenadas, e as áreas de produção do carvalho concentram-se na parte sul de Ontario, Minnesota e Nebraska, no sul da Flórida e Texas (CHATONNET; DUBOURDIEU, 1998).

No século passado, muitas espécies de carvalho foram utilizadas para a fabricação de tonéis; porém pesquisas desenvolvidas atualmente mostram que certas espécies podem influenciar negativamente na composição final de sabores e aromas do destilado envelhecido. Esse potencial negativo é particularmente observado em madeiras com alta porosidade, juntamente com longo tempo de residência da bebida no tonel, o que limitou o número de espécies propícias para tonelaria (CONNER; REID; JACK, 2003).

Os congêneres de maturação são compostos fenólicos de baixo peso molecular, também denominados marcadores de envelhecimento (AQUINO et al., 2006). Esses compostos contribuem para a caracterização da bebida envelhecida e são derivados da estrutura molecular da madeira. Os principais compostos marcadores do envelhecimento de bebidas alcoólicas são conhecidos como congêneres de envelhecimento e representados pelos taninos: ácido elágico e ácido gálico; aldeídos: furfural e hidroximetilfurfural; aldeídos cinâmicos: coniferaldeído e sinapaldeído; aldeídos benzoicos: vanilina, ácido vanílico, siringaldeído e ácido siríngico. Estudos com os congêneres de envelhecimento foram realizados por Puech (1984); Viriot et al., (1993); Marco et al., (1994); Singleton, (1995); Mosedale e Ford (1996); Vivas et al., (1998); Hale et al., (1999); Aquino et al., (2006); Eiriz et al., (2007); van Jaarsveld et al., (2009); Gómez-Plaza e Rodríguez-Rodríguez, (2010); Bortoletto e Alcarde, (2013) e Alcarde, Souza e Bortoletto (2014).

Os principais estudos relacionados com compostos químicos provenientes do envelhecimento de bebidas em barris de carvalho utilizam metodologia de análise em cromatografia gasosa 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; BOIDRON; DUBOURDIEU, 1994; MARCO et al., 1994; PÉREZ-COELLO et al., 1999).

Pérrez-Coello, Sanz e Cabezudo (1999) encontraram diferenças quantitativas entre os congêneres de maturação. Essas diferenças podem classificar a origem do carvalho. Análises sensoriais e físico-químicas podem apontar a influência da origem da madeira no caráter amadeirado. Esse reflexo é possível devido às diferenças na cinética de extração dos compostos da madeira pelos destilados envelhecidos.

A madeira possui grande heterogeneidade de estrutura observável a diferentes escalas macro e microscópicas (BARRERA, 2007). A zona mais antiga se situa ao centro do tronco e à medida que se aproxima da casca, encontram-se as zonas mais jovens. Portanto, a madeira é um sistema biológico complexo, constituída principalmente por celulose (45%), hemicelulose (20%) e lignina (25%), e também por constituintes secundários. Sendo diferentes polímeros que não se comportam da mesma maneira quando interagindo com uma bebida (MASSON et al., 1995).

A celulose é o principal constituinte da madeira. É um homopolissacarídeo linear constituído de unidades β-D-glucopiranoses ligadas por ligações glicosídicas β (1-4), cuja molécula fundamental é um dímero, a diglucopiranose. A hemicelulose é constituída de polissacarídeos complexos, xilanos, xiloglucanos, fucogalactoxiloglucanos e mananos. A maior parte das hemiceluloses participa como suporte estrutural da parede celular e são consideradas como amorfas, orientadas na mesma direção das microfibrilas de celulose. A lignina é um polímero constituído de três tipos de álcoois fenilpropenóicos ou monolignois: álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (MASSON et al., 1996).

Um aspecto importante a se levar em conta no envelhecimento de bebidas é a operação da queima ou queima aplicada às aduelas dos barris. Esse tratamento térmico é necessário para dar forma aos tonéis, bem como para modificar as estruturas moleculares da madeira, possibilitando a melhora na qualidade das bebidas durante seu envelhecimento. Esse processo causa a degradação de polímeros, como polissacarídeos e polifenóis, permitindo o surgimento de novas substâncias aromáticas, que conferem um sabor diferenciado ao produto (LEÃO, 2006).

O grau de degradação térmica da madeira é suscetível de influenciar as características físicas (aumenta a superfície da madeira) e químicas (degradação térmica dos compostos, aparição de novos e aumento do teor de compostos suscetíveis de dissolver), e as características organolépticas da bebida (aumenta a complexidade aromática) (CHATONNET; BOIDRON, 1989).

A lignina é o principal constituinte da madeira que age sobre as bebidas destiladas durante o processo de maturação. É composta por uma estrutura de dois blocos, o guaiacil e siringil. Em bebidas maturadas, ambos os blocos originam dois diferentes grupos de compostos, sendo estes o coniferaldeído, a vanilina e o ácido vanílico originados do grupo guaiacil e o sinapaldeído, siringaldeído e o ácido siringico, originados da estrutura siringil. Os mecanismos que envolvem a extração de congêneres de envelhecimento a partir da lignina são propostos em duas possíveis vias, uma delas é a simples extração de compostos fenólicos presentes na madeira que são incorporados na bebida; outro é a partir da extração da lignina da madeira mediante ação do etanol, formando um composto etanol-lignina que é posteriormente degradado em compostos fenólicos simples (PUECH, 1981).

O aumento gradativo da concentração desses compostos ao longo do período de envelhecimento em barris de madeiras é estudado por diversos autores (DIAS; MAIA; NELSON, 1998; AYLOTT; MACKENZIE, 2010), onde os principais marcadores de envelhecimento são indicados como aldeídos cinâmicos (coniferaldeído e sinapaldeído), aldeídos benzóicos (vanilina e siringaldeído) e ácidos benzoicos (ácidos vanílico e siríngico).

A madeira não queimada possui poucas quantidades de furfural e traços de álcool furfúrico. Esses compostos são encontrados somente após a queima final, etapa que produz importantes quantidades de aldeídos furânicos a partir de açúcares (BOIDRON et al., 1998, CHATONNET; BOIDRON, 1989). Assim, as hexoses, componentes da celulose são transformadas em hidroximetil-5-furfural (5HMF) e em metil-5-furfural, e as pentoses componentes da hemicelulose são transformadas em furfural. Esses compostos são oriundos da reação de Maillard (BROIDRON et al., 1998) e da desidratação (reação catalisada por ácido acético) (CHATONNET; BOIDRON, 1989).

A madeira de carvalho (não queimada) contem também ácidos graxos de cadeia longa, que ao sofrerem a queima dão origem a isômeros β-metil-octalactona (trans) e β-metil- γ-octalactona (cis-whiskylactona) que é frequentemente mencionado como um marcador aromático discriminante de bebidas envelhecidas em barris de carvalho (FEUILLAT et al., 1999).

Alguns tonéis utilizados para o envelhecimento de whisky são denominados "charred oak barrels", ou seja, barris que são carbonizados no seu interior e que tem a finalidade de minimizar características sensoriais indesejáveis da bebida recém-destilada. Portanto, não devem ser confundidos com os tonéis de queima forte utilizados neste estudo.

A maior razão para o estudo da composição química da aguardente envelhecida é o conhecimento do efeito sensorial produzido pelas moléculas oriundas da madeira e formadas pelo processo de envelhecimento. A evolução dos compostos fenólicos, oxidação, estabilização da cor, aroma e aparência de "amadeirado" contribuem para a riqueza e complexidade sensorial da bebida, e consequentemente, melhor qualidade (RAMIREZ-RAMIREZ, 2002). Neste aspecto, o glicerol também é uma molécula de importante impacto sensorial, pois contribui para a densidade ou oleosidade do destilado. O líquido recém-destilado possui pouca concentração de glicerol devido ao elevado ponto de ebulição desta molécula (290ºC), entretanto, pode ser originado pela trans-esterificação dos triglicerídeos da madeira, que libera ácidos graxos e glicerol, ao longo do envelhecimento (LEE; PATERSON; PIGGOTT, 2001).

O objetivo deste capítulo é avaliar o efeito do tratamento térmico da madeira no envelhecimento de aguardente de cana em barris de madeira de carvalho francês (*Quercus petraea)*, e americano (*Quercus alba*), assim como monitorar o comportamento e evolução dos compostos fenólicos, cor, glicerol e congêneres de maturação ao longo de dois anos de envelhecimento.

3.2 Material e métodos

3.2.1 Fabricação da aguardente

A aguardente 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 18ºBrix, 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;

CONNER, 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 é destilado e procedeu-se 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). O local de envelhecimento foi mantido sob temperatura ambiente (22 ± 5 °C), umidade relativa de 55 ± 10°C e protegido de vibrações.

3.2.2 Envelhecimento

Após a fabricação da aguardente, a fração coração do destilado foi acondicionada em 18 barris novos de 225L de carvalho francês (*Quercus petraea*) e carvalho americano (*Quercus alba*). As madeiras de carvalho permaneceram durante 24 meses em maturação ao ar livre, para posterior fabricação dos barris. Todos os barris foram fabricados na empresa *Tonelleries de Bourgogne*, em *Meursault*, França. Foram utilizados seis barris de carvalho francês com queima média (Nièvre médio - NM), seis com queima forte (Nièvre forte - NF) e seis barris de carvalho americano queima média (Tennessee Médio - TM), onde armazenaram a cachaça durante 24 meses de experimento. Foram monitoradas a temperatura e umidade do ambiente de envelhecimento.

3.2.3 Intensidade de cor e compostos fenólicos totais

A intensidade de cor das cachaças foi determinada em espectrofotômetro Spekol 1300, mediante leitura de absorbância a 420nm. Compostos fenólicos totais foram analisados por espectrofotometria em λ 765nm, após reação com o reagente de Folin-Ciocalteau (AMERINE; OUGH, 1980). O ácido gálico foi utilizado como padrão para a construção da curva analítica 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: $y = - 8315x + 1,658$, com $r^2 = 0,9989$.

3.2.4 Glicerol

As aguardentes envelhecidas foram submetidas à análise de glicerol segundo Amerine e Ough (1980). 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 analítica. A equação da reta obtida foi: $y = - 44,271x + 88,651$, com $r^2 = 0,9993$.

3.2.5 Congêneres de maturação por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

Os padrões empregados nesta análise foram: ácido gálico, 5-hidroximetilfurfural, furfural, vanilina, ácido vanílico, ácido siríngico, siringaldeído, coniferaldeído 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 como solvente da fase móvel foi proveniente de sistema de ultrapurificação Milli-Q. 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-hidroximetifurfural, vanilina e ácido siríngico; $750 mg.L^{-1}$ para coniferaldeído; $500 mg.L^{-1}$ para sinapaldeído e $250 mg.L^{-1}$ para ácido vanílico e siringaldeído. A preparação das curvas analíticas foi feita com a diluição das soluções estoque.

As curvas analíticas foram preparadas contendo pontos concentrações em $mg.L^{1}$, sendo que de ácido gálico (0,5 a 10); de 5-hidroximetilfurfural, furfural, (2,5 a 30), ácido siríngico (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 6). 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 40ºC (BORTOLETTO; ALCARDE, 2013).

Tabela 6 – 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) 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 7. Os limites de detecção e quantificação foram calculados segundo Lanças (2004).

Tabela 7 – Tempo de retenção, (TR), Limite de Detecção (LD), e Limite de Quantificação (LQ) de congêneres de maturação, e coeficientes de correlação (a, b, r2) das curvas analíticas em solução alcoólica (40% v.v-1)

Congêneres de Maturação	TR (min)	LD (mg/100mL EA)	LQ (mg/100mL EA)	a	b	r²
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 siríngico	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
Coniferaldeído	32,39	0,020	0,068	4545,65	148,97	0,998
Sinapaldeído	33,45	0,029	0,098	3218,26	102,24	0,993

EA: etanol anidro

3.2.6 Análise estatística dos resultados

Os resultados foram analisados estatisticamente por análise de variância (ANOVA) e Testes de Tukey. Todas as análises estatísticas foram realizadas pelo programa SAS (STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM, 1996).

3.3 Resultados e discussão

A intensidade de cor das amostras sofreu alteração ao longo do tempo. Cores mais intensas foram observadas nas amostras provenientes do envelhecimento com madeira de carvalho francês e queima forte. As aguardentes envelhecidas em toneis de carvalho americano e francês com queima média não apresentam diferença significativa quanto à coloração ao final de 24 meses NF>NM=TM (Figura 21).

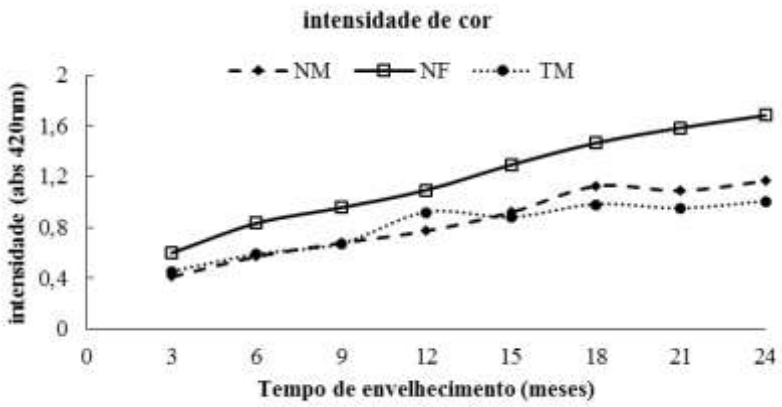


Figura 21 – Intensidade de cor ao longo de 24 meses de envelhecimento

O teor de compostos fenólicos totais foi maior na aguardente envelhecida em toneis de carvalho francês com queima forte, e em seguida, com queima leve. O envelhecimento em toneis americanos promoveu menores concentrações de compostos fenólicos (NF>NM>TM). Dados demonstram quem a origem do carvalho e a queima influenciaram na composição fenólica da aguardente (Figura 22). Marco et al., (1994) ao estudar a composição química de toneis de carvalho francês e americano, também observaram que o carvalho francês possui maior concentração de fenólicos totais extraíveis que o carvalho americano. A intensidade de queima promoveu a maior formação de compostos fenólicos na madeira, cedidos para a bebida.

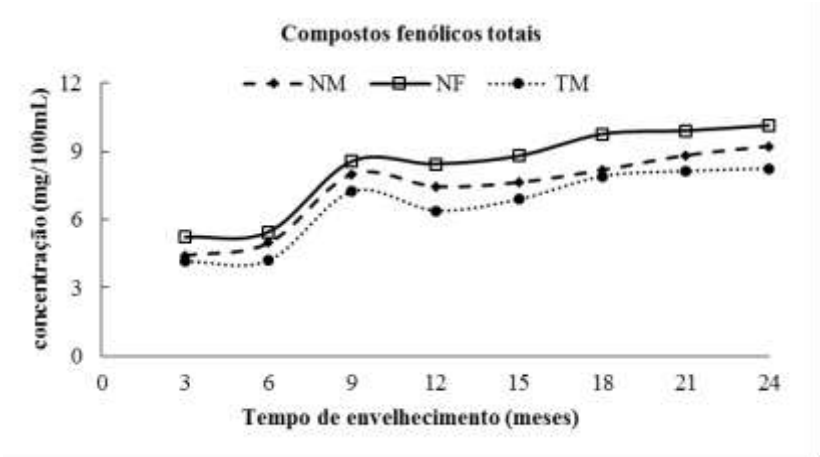


Figura 22 - Compostos fenólicos totais ao longo de 24 meses de envelhecimento

A concentração de glicerol apresentada pelas aguardentes aumentou gradativamente com o tempo de envelhecimento. Em comparação com a aguardente recém-destilada, o glicerol aumentou cerca de 34 vezes quando em contato com os barris. Cerca de 40% do glicerol contido ao final dos 24 meses de envelhecimento foi obtido nos primeiros três meses (Figura 23). As aguardentes não apresentaram diferenças entre a espécie da madeira ou da intensidade de queima do barril. Antes do envelhecimento, a aguardente apresentou concentração de 1,96mg/L, podendo ser comparada com resultado de 1,39mg/L, obtido em aguardente recém-destilada de estudo anterior (BORTOLETTO; CORRÊA; ALCARDE, 2016).

Garcia et al., (2015) compararam teores de glicerol em cachaça envelhecida e não envelhecida e as concentrações obtidas em cachaças envelhecidas foram 10 vezes superiores às encontradas em cachaças não envelhecidas (1,75 e 17,5mg/L). Outro estudo (GERVASIO et al., 2002), avaliou as concentrações de glicerol em cachaça e bagaceira, e observou teores de 36,3 a 2150mg/L em cachaças e de 44 a 88mg/L em bagaceira. Elevadas concentrações de glicerol podem indicar longo tempo de envelhecimento em barril de madeira e contribuem para a qualidade sensorial da bebida.

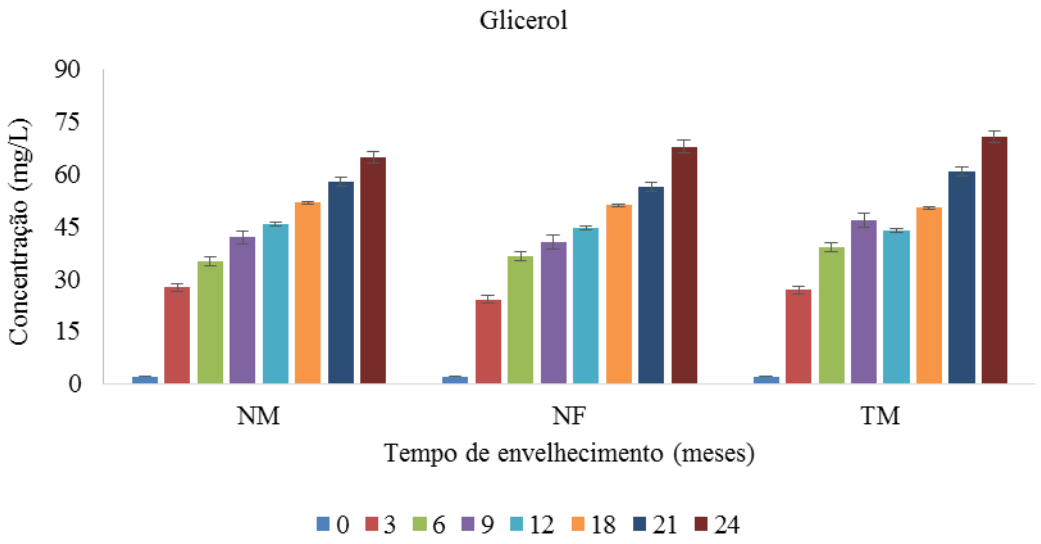


Figura 23 – Concentrações de glicerol ao longo de 24 meses de envelhecimento

Os principais marcadores de envelhecimento, também denominados congêneres de maturação e oriundos da lignina, são indicados como aldeídos fenólicos da série hidroxibenzóicos, representados pela vanilina e siringaldeído; hidroxicinâmicos, representados pelo coniferaldeído e sinapaldeído; e ácidos fenólicos livres representados pelos ácidos vanílico, gálico, elágico, ferúlico e siríngico (DIAS; MAIA; NELSON, 1998; AYLOTT; MACKENZIE, 2010). Há controvérsias sobre a denominação de "compostos marcadores de envelhecimento", pois a presença e concentração desses compostos não dependem somente do tempo de envelhecimento, e sim, da espécie de madeira, secagem, procedimentos de fabricação do tonel, queima, entre outros (QUESADA et al., 1996), porém só podem estar presentes em destilados ou soluções alcoólicas se houver contato com madeira.

Furfural é o congênere presente em maior concentração nas aguardentes. É considerado um congênere volátil e também de maturação, pois é comumente presente na aguardente recém-destilada. O valor limite de furfural + 5-HMF determinado pela legislação brasileira é 5 mg.100mL^{-1} de álcool anidro (BRASIL, 2005), no entanto esse limite foi ultrapassado logo no primeiro mês de envelhecimento das aguardentes, independentemente da madeira e queima.

Em todos os toneis, as concentrações de 5-HMF e furfural aumentaram principalmente nos primeiros três mês de envelhecimento. A queima da madeira apresentou papel importante nas concentrações desses compostos. O carvalho francês com queima leve (NM) apresentou menores concentrações, valores bem maiores foram encontrados para as

aguardentes envelhecidas em barris com queima forte (NM). Barris americanos forneceram valores intermediários para ambos os compostos (Figura 24). O furfural é proveniente de reações de pirólise da celulose e hemicelulose da cana-de-açúcar ou por pirogenação de matéria orgânica precipitada no fundo do alambique. Porém, pode ser gerado por reações de Maillard e de caramelização provocadas pela queima da madeira para a fabricação de toneis (JAGANATHAN; DUGAR, 1999).

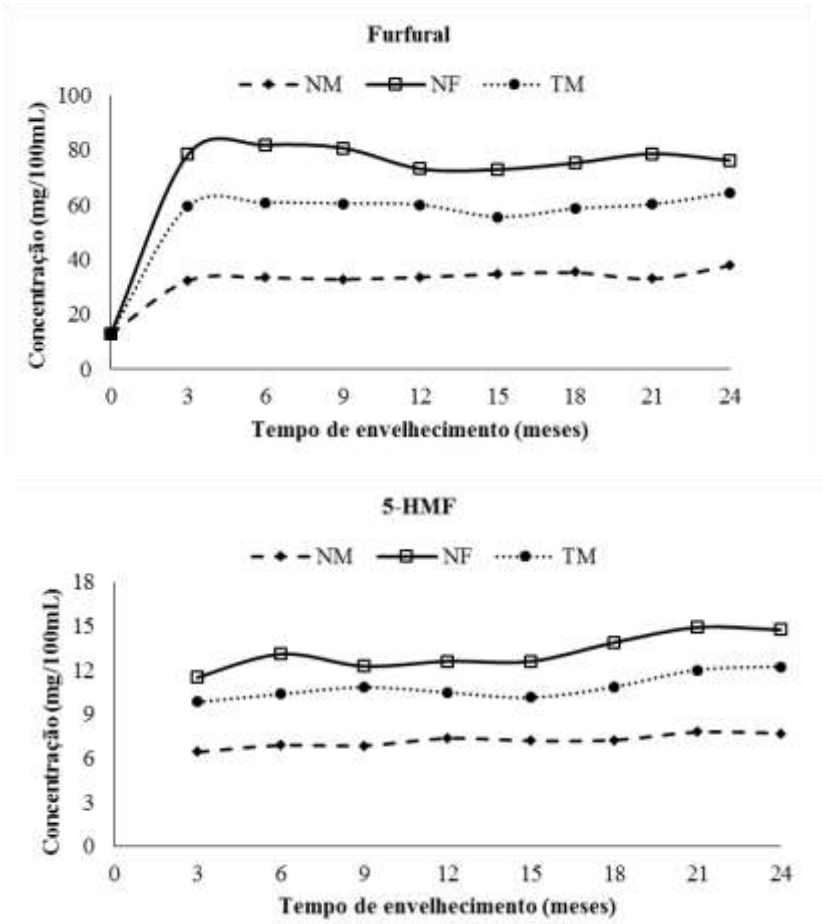


Figura 24 – Concentrações de furfural e 5-hidroximetilfurfural (mg/L) ao longo dos 24 meses de envelhecimento

Entre os polifenois formados a partir da queima, destacam-se também os originados da série guaiacil e siringil, que são responsáveis pelas sensações organolépticas de “defumado” e “especiarias”. Outros compostos de destaque são os aldeídos fenólicos, compostos presente em maior quantidade na madeira queimada. Destacam-se os aldeídos benzóicos (vanilina e siringaldeído) e os aldeídos hidroxicinâmicos (coniferaldeído e sinapaldeído). Possuem 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 queimado e nuanças de bacon. Vanilina é o maior ativador de *flavour* derivado da quebra da lignina (SINGLETON, 1995).

De acordo com os perfis obtidos com o acompanhamento dos congêneres de maturação durante 24 meses, observa-se que os compostos apresentaram comportamentos distintos em relação à origem da madeira de carvalho e queima. Todos os congêneres de maturação foram encontrados em concentrações acima do limite de detecção (LD) já no primeiro mês de envelhecimento da aguardente.

Ao comparar a origem e espécie do carvalho (NM x TM), sem considerar o efeito da queima, nota-se que os compostos 5-hidroximetilfurfural, furfural, ácido vanílico, ácido siríngico, siringaldeído e sinapaldeído são mais abundantes no carvalho americano, enquanto que o ácido gálico é o único composto que está mais abundante no carvalho francês. Portanto, a espécie e origem da madeira pôde ser distinguida ao observar as concentrações de ácido gálico. Carvalho francês fornece mais ácido gálico que carvalho americano, independente da queima (Figura 25).

O ácido gálico é originado a partir de taninos hidrolisáveis da madeira, sendo um dos congêneres de maturação responsáveis pela caracterização da viscosidade e do "corpo" da bebida adquiridos durante o envelhecimento. É extraído diretamente da madeira e não é volátil, ou seja, não participa do bouquet aromático do destilado, porém contribui para aumento da qualidade relacionada aos atributos visuais e de textura (CONNER; REID; JACK, 2003). Em termos sensoriais, podemos prever que o carvalho americano fornece maior intensidade dos congêneres aromáticos, enquanto que o carvalho francês promove mais viscosidade e "corpo" à bebida.

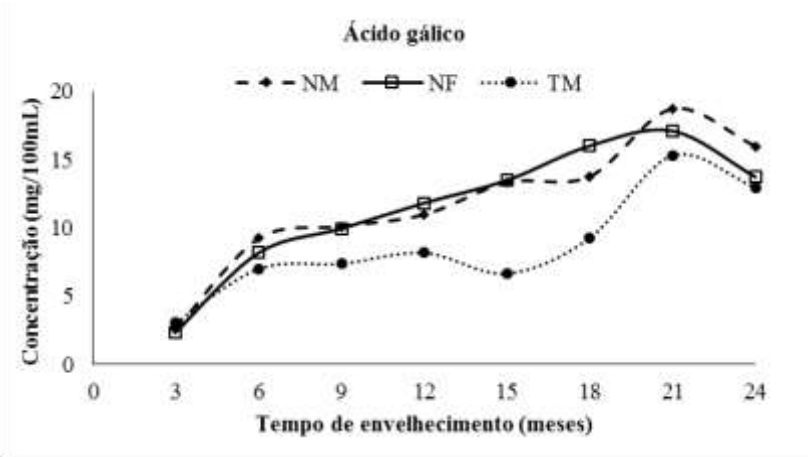


Figura 25 – Concentrações de ácido gálico (mg/L) ao longo dos 24 meses de envelhecimento

Corroborando com resultados encontrados por Pérez-Coello, Sanz e Cabezudo (1999), os aldeídos benzoicos (vanilina e siringaldeído) foram mais abundantes em extratos

provenientes de toneis americanos que em franceses. Entretanto, Madrera, Gomis e Alonso (2003), acompanharam a evolução de congêneres durante 36 meses de envelhecimento de destilados de cidra em toneis de carvalhos franceses e americanos com queima leve; constataram que maiores concentrações de ácido gálico, ácidos benzoicos, aldeídos cinâmicos (coniferaldeído e sinapaldeído), 5-HMF e furfural, foram encontradas em toneis franceses, resultando em maior complexidade aromática para o destilado.

A intensidade de queima aplicada nos toneis franceses (NM x NF) possibilitou a diferenciação das aguardentes em todos os compostos (5-HMF, furfural, ácido vanílico, ácido siríngico, vanilina, siringaldeído, coniferaldeído e sinapaldeído). A queima forte forneceu concentrações de congêneres de maturação bem mais elevadas que a queima leve, durante os 24 meses de envelhecimento. Resultados como estes foram observados por diversas pesquisas (NISHIMURA et al., 1983; CLYNE et al., 1993; HALE et al., 1999; CAMPOS et al., 2004; JAARSVELD; HATTINGH; MINNAAR, 2009).

Nishimura et al., (1983), encontraram maiores concentrações de siringaldeído, vanilina, coniferaldeído, sinapaldeído e ácido vanílico proveniente de chips com queima forte, em solução hidroalcoólica por 3 meses. Entretanto, Clyne et al., (1993), após 32 meses de maturação de whisky em toneis com queima forte e leve, notaram que os níveis de vanilina, siringaldeído, ácido siríngico, aumentavam ao longo do tempo em toneis com queima forte, enquanto que os níveis de coniferaldeído e sinapaldeído, eram reduzidos. Jaarsveld et al., (2009), estudaram diferentes espécies de carvalho e em níveis de queima (sem queima, leve, média e extra forte) em contato com soluções hidroalcoólicas (70% v/v); constataram que a queima média é recomendada pois promove a quebra química de compostos e mantém o nível de congêneres de maturação, que promove qualidade ao destilado, ao contrário da queima extra-forte ou "*charred*", que promove a formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e diminui a concentração dos congêneres no destilado em razão da carbonização da superfície da madeira. Segundo os autores, a queima média é ideal pois causa impacto sensorial favorável no destilado devido ao aumento da permeabilidade da madeira, que facilita a fragmentação da estrutura celular e a re-organização 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. Portanto, os autores afirmam que maior qualidade é proveniente do envelhecimento em toneis de madeira queimada e ressalvam que a qualidade do destilado é obtida por diversas práticas combinadas que evolvem todo o seu processo de produção. Hale et al., (1999), estudaram características microscópicas do carvalho queimado em diferentes

intensidades, assim como parâmetros de maturação da madeira ou "*seasoning*". Identificaram que o comportamento do carvalho queimado pode ser influenciado pelo tempo de amadurecimento da madeira; produtos de caramelização (furfural e 5-HMF) aumentam de acordo com o tempo em que a madeira passou pelo "*seasoning*", sendo maximizados em queima média. Contudo os derivados da lignina são maximizados em 12 meses de "*seasoning*".

Quando comparamos os três tratamentos (NM x NF x TM) observa-se que até os 24 meses de envelhecimento houve aumento gradativo nas concentrações de vanilina, siringaldeído e ácido siríngico (Figura 26).

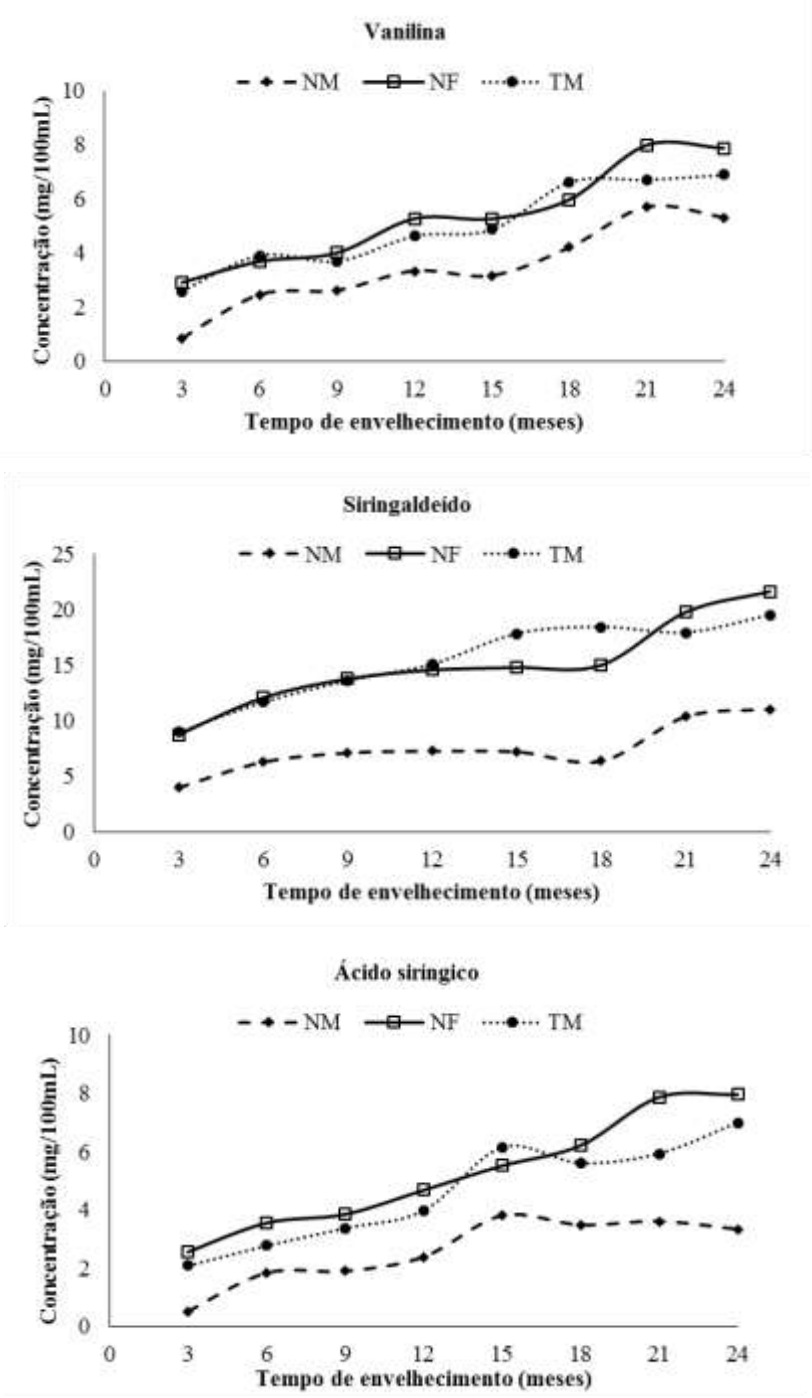


Figura 26 - Concentrações de vanilina, siringaldeído e ácido siríngico (mg/L) ao longo dos 24 meses de envelhecimento

Porém, as concentrações de aldeídos cinâmicos (coniferaldéido e sinapaldeído) e ácido vanílico apresentam decaimento em suas concentrações ao final de 24 meses de envelhecimento (Figura 27). O mesmo foi notado por Madrera, Gomis e Alonso, (2003) em seus experimentos com destilados de cidra, que explicam o fato de desses aldeídos diretamente derivados da lignina serem precursores de outros fenólicos como ácidos cinâmicos, aldeídos benzoicos e ácidos.

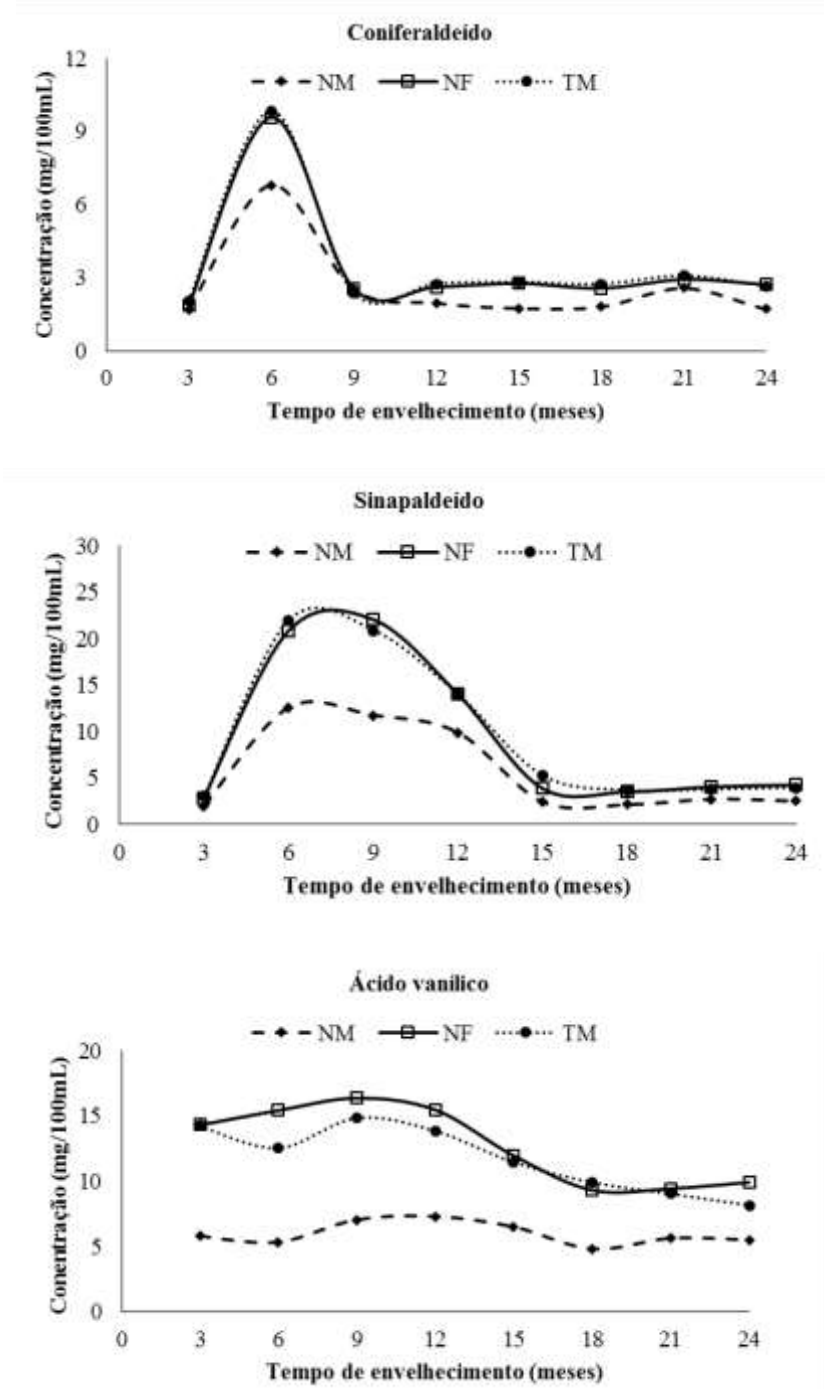


Figura 27 – Concentrações de coniferaldeído, sinapaldeído e ácido vanílico (mg/L) ao longo dos 24 meses de envelhecimento

.

Maior semelhança é observada entre NF com TM nas concentrações de ácido vanílico, ácido siríngico, siringaldeído e sinapaldeído. A hipótese sugerida é a de que maiores concentrações de ácido vanílico e ácido siríngico são promovidas devido à modulação das fibras da madeira do carvalho francês (NF) com a aplicação de maior intensidade de queima e aumento da porosidade, a qual permite maior oxidação da aguardente, e consequentemente,

maior intensidade de formação desses compostos. No caso da madeira de carvalho americano, a maior porosidade natural dessa espécie (Quercus alba) implica em formação acentuada de ácidos fenólicos, assim como a maior concentração de ácido acético.

Segundo Mosedale e Puech (1998), os períodos requeridos para a maturação de uma bebida até sua estabilização são variáveis e influenciados principalmente pelo tipo de madeira utilizada. O carvalho francês (*Quercus sessille*) possui crescimento lento, o que favorece a formação de fibras mais fechadas (granulometria fina) (LENOIR, 2004).

O carvalho branco americano (*Quercus alba*) difere do carvalho europeu em vários aspectos. Segundo microscopia eletrônica utilizada por Chatonnet e Dubourdieu (1998), a maior diferença entre os carvalhos europeu (séssil) 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 o líquido se movimente, deixando a estrutura do cerne mais coesa, indicando o carvalho de granulometria fina. O carvalho europeu possui mais tilose.

A origem do carvalho possibilita obtenção de bebidas envelhecidas com características sensoriais distintas (FRANCIS; SEFTON; WILLIAMS, 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, sendo que para a comparação química e sensorial, devem-se utilizar os mesmos parâmetros iniciais (MARCO, 1994). Com a degradação térmica da lignina, que ocorre durante a queima das aduelas dos barris e a partir da queima final (bousinage), são originados compostos monoméricos contidos na madeira, seguido da geração de ácidos e aldeídos aromáticos mediante etanólise da lignina em meio ácido. Outros mecanismos que promovem a transformação destes compostos ocorrem mediante reações de oxidação e hidrólise das ligações éster da lignina, e contribuem para a formação de aldeídos, os quais, ao serem oxidados, originam seus ácidos correspondentes. A presença de oxigênio é permitida pela porosidade da madeira e pela formação do espaçamento entre a superfície da bebida e o barril (CONNER; REID; JACK, 2003).

O estudo permitiu avaliar a evolução dos congêneres de maturação ao longo dos 24 meses da aguardente em contato com a madeira. A qualidade química de destilados envelhecidos depende do equilíbrio entre as concentrações de seus componentes, originando uma bebida com complexidade e intensidade aromática. O estudo da cinética de formação dos congêneres é importante para a compreensão do processo de envelhecimento de destilados. O

acompanhamento da evolução e geração de congêneres ao longo do processo de envelhecimento pode caracterizar a bebida e identificar sua maturidade.

Composta por uma estrutura de blocos guaiacil e siringil (MASSON et al., 1995), a lignina gera dois diferentes grupos de compostos, sendo um deles o coniferaldeído, a vanilina e o ácido vanílico, originados da estrutura guaiacil, e o sinapaldeído, o siringaldeído e o ácido siríngico, originados da estrutura siringil. Os mecanismos que envolvem a extração de congêneres de envelhecimento a partir da lignina são propostos em duas possíveis vias, uma delas é a simples extração de compostos fenólicos presentes na madeira que são incorporados na bebida, outro é a partir da extração da lignina da madeira mediante ação do etanol, formando um composto etanol-lignina que é posteriormente degradado em compostos fenólicos simples (PUECH, 1981). A oxidação do sinapaldeído origina o siringaldeído, o qual, por sua vez, pode ser oxidado a ácido siríngico. A oxidação do coniferaldeído forma a vanilina, a qual pode ser oxidada a ácido vanílico (PUECH; JOURET; GOFFINET, 1985). As vias de formação dos compostos estão representadas na Figura 28.

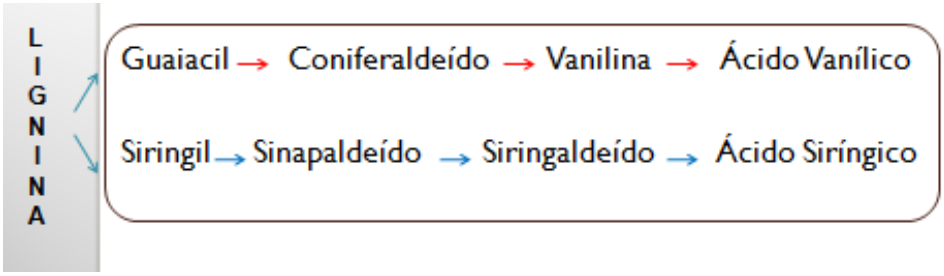


Figura 28 – Vias de formação de congêneres de envelhecimento a partir da lignina

Alcarde, Souza e Bortoletto (2014) estudaram a evolução de congêneres em aguardente maturada em toneis de carvalho de 10 litros durante 180 dias e verificaram que o equilíbrio de ambas as vias de formação dos congêneres foi atingido em torno de 100 dias de envelhecimento. Corroborando com estes resultados, a aguardente deste estudo apresenta elevada cinética; os mesmos comportamentos 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. Compostos iniciais das vias de formação (coniferaldeído e sinapaldeído) tendem à redução após algum tempo de envelhecimento, enquanto que os compostos secundários e terciários (vanilina, siringaldeído e ácido siríngico) aumentam gradualmente dentro do período.

A composição de congêneres de maturação em destilados identifica e qualifica a bebida de acordo com as características mais acentuadas provenientes do efeito de compostos predominantes. A análise da predominância de congêneres de maturação apontou possíveis correlações entre concentrações dos compostos com espécie/origem de carvalho e intensidade da queima (Tabela 8).

Tabela 8 – Congêneres de maturação predominantes nas amostras de aguardente em 6, 12, 18 e 24 meses de envelhecimento

	Mês 6	Mês 12	Mês 18	Mês 24
NM	furfural sinapaldeído ácido gálico	furfural ácido gálico sinapaldeído	furfural ácido gálico 5-HMF	furfural ácido gálico 5-HMF
NF	furfural sinapaldeído 5-HMF	furfural siringaldeído sinapaldeído	furfural ácido gálico siringaldeído	furfural siringaldeído ácido gálico
TM	furfural sinapaldeído ácido vanílico	furfural ácido vanílico sinapaldeído	furfural siringaldeído 5-HMF	furfural siringaldeído ácido gálico

As aguardentes mantiveram praticamente os mesmos congêneres em predominância. O furfural foi o congênere em maior concentração em todas as aguardentes, e não houve efeito da espécie de carvalho, queima da madeira e tempo de envelhecimento. Elevadas concentrações de sinapaldeído foram observadas em todos os tratamentos até os 12 meses de envelhecimento; porém deixou de ser predomindante após este período, onde sobressaiu-se o siringaldeído. O siringaldeído é o composto sucessor ao sinapaldeído na via de formação dos congêneres, corroborando com o apresentado nas amostras. O carvalho americano (TM), apresentou predominância do ácido vanílico ao longo dos primeiros doze meses de envelhecimento. O ácido gálico demonstrou-se mais predominante nas aguardentes envelhecidas em carvalho francês (NM e NF).

Madrera, Gomis e Alonso (2003) observaram que a predominância de congêneres de maturação não dependeu somente do tipo de madeira do tonel (americano, francês) ou da queima (forte, leve) usados para o envelhecimento de destilados de sidra, mas principalmente do tipo de destilação empregado (coluna de destilação ou dupla destilação em alambique). Portanto, congêneres voláteis selecionados pelo método de destilação podem

influenciar na extração e formação de congêneres de maturação, durante o processo de envelhecimento.

Com a soma total dos congêneres de maturação, observa-se que a queima exerce influência de maneira significativa na concentração dos compostos. O carvalho francês com queima forte (NF) possibilitou a maior formação e extração de congêneres para a aguardente. Contudo, o carvalho americano obteve concentrações acima das apresentadas pela aguardente proveniente do carvalho francês com queima média (NM) (Figura 29).

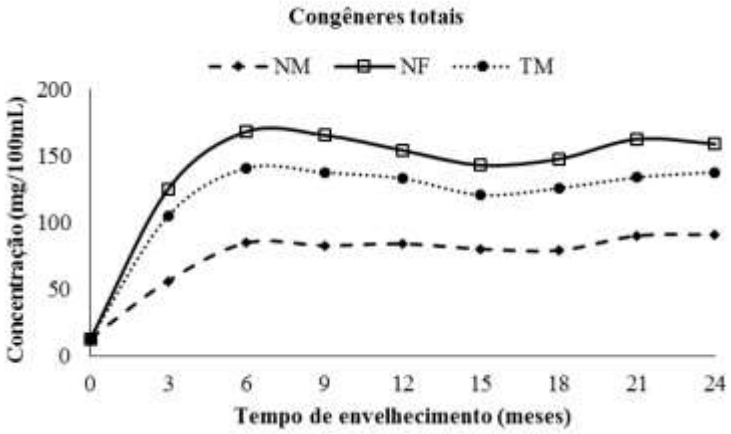


Figura 29 – Concentrações totais de congêneres de envelhecimento (mg/L) ao longo dos 24 meses.

A queima aumenta a concentração dos congêneres de maturação (NM x NF), contudo o carvalho americano (TM) possui soma bem próxima ao carvalho francês com queima forte. A partir do sexto mês de envelhecimento, a soma de congêneres de todos os tratamentos apresentou tendência de estabilização (do 6º ao 24º mês).

O carvalho francês (NM) apresentou soma de congêneres inferior ao carvalho americano (TM). Em estudos realizados por Jaarsvend, et al., (2008), analisando extratos de carvalhos francês e americano em destilados, foi possível concluir que as amostras de carvalho francês forneceram maior concentração de congêneres de maturação (incluindo eugenol, furfural, 5-HMF e aldeídos aromáticos) que o carvalho americano, e este continha maiores concentrações de lactonas (cis, trans-wiskylactona). Ambos ofereciam qualidade sensorial para o destilado, porém, em diferentes perfis.

O acompanhamento da evolução dos compostos possibilita a análise da velocidade de evolução de cada composto em relação ao período de envelhecimento. Esta taxa corresponde à concentração do composto (ao final do primeiro e/ou segundo ano de envelhecimento) dividida pela concentração obtida num período anterior. Taxas acima de 1 significam que o composto aumentou sua concentração e taxas abaixo de 1 indicam sua

redução. Quanto mais elevada é a taxa, maior é o aumento da concentração do composto no período analisado (Tabela 9).

As velocidades demonstram aumento significativo na evolução dos compostos no primeiro ano de envelhecimento. Os compostos ácido gálico, ácido vanílico, ácido siríngico, vanilina, coniferaldeído e sinapaldeído tiveram sua maior extração e evolução nos primeiros doze meses. Em geral, 5-hidroximetilfurfural e furfural apresentaram as menores taxas de evolução, o que caracterizam compostos facilmente extraídos da madeira, e não formados mediante reações complementares. Ácido gálico, ácido siríngico e vanilina apresentaram as maiores taxas de evolução no período total de dois anos de envelhecimento. Portanto, esta análise sugere que até um ano de envelhecimento tem-se maior evolução de congêneres de maturação que de um a dois anos.

Com relação à madeira, o carvalho francês com queima média (NM) destaca-se com evolução mais acentuada de vanilina (6,38) e ácido siríngico (6,36), o que indica não somente ativa extração, mas também a oxidação desses compostos.

Alcarde, Souza, Bortoletto (2014), analisaram a taxa de evolução de congêneres de maturação em aguardente envelhecida em barris de 10 litros durante 180 dias, e identificaram maiores taxas em vanilina (3,7), ácido siríngico (3,2), ácido gálico (2,9), ácido vanílico (2,8) e siringaldeído (2,6); enquanto que furfural e 5-hidroximetilfurfural tiveram as menores taxas (1,6 e 1,4, respectivamente). Anjos, et al. (2011) analisaram concentrações de compostos fenólicos em cachaça durante o envelhecimento em barris de carvalho de 200 litros e encontraram as seguintes taxas de evolução para os compostos: ácido gálico, 3,83; vanilina, 3,70; ácido vanílico, 3,02; siringaldeído, 3,69 e ácido siríngico, 4,09.

A qualidade química de destilados envelhecidos depende do equilíbrio entre as concentrações dos congêneres de maturação, que resultam na complexidade e intensidade de compostos aromáticos. Alguns autores também estudaram as relações entre os congêneres de maturação para Armagnac (PUECH, 1988), whiskey bourbon (MacNAMARA et al., 2001), Brandies (VAN JAARSVELD; HATTINGH; MINNAAR, 2009) e Scotch whisky (AYLOTT; MACKENZIE, 2010). No presente estudo, observa-se que o balanço entre as vias de formação de congêneres derivados da lignina mostra estabilidade e maturidade da cachaça envelhecida, principalmente aos 24 meses de envelhecimento (Tabela 9).

Tabela 9 – Comparação das relações entre os congêneres de maturação: 12 e 24 meses de envelhecimento com resultados da literatura para whisky, cognac e brandies

Relações	NM mês 12	NF mês 12	TM mês 12	NM mês 24	NF mês 24	TM mês 24	Armagnac[1]	Whisky escocês[2]	Whiskey bourbon[3]	Brandies[4]
SG/SP	0,74	1,04	1,08	4,39	5,10	4,92			6,5	
AS/SG	0,33	0,32	0,26	0,30	0,37	0,36				
VN/CN	1,69	2,01	1,68	3,09	2,89	2,60			2,3	
AV/VN	2,19	2,94	3,00	1,04	1,26	1,19	1,0	0,6		0,4
SG/VN	2,19	2,77	3,27	2,08	2,75	2,83	1,4-2,5	1,7-2,5	1,7	2,8
AS/AV	0,33	0,30	0,29	0,61	0,80	0,85	1,5			2,3
AG/VN	3,30	2,24	1,76	3,01	1,74	1,88	0,1-0,3			1,7

SG: siringaldeído; SP: sinapaldeído; AS: ácido siríngico, VN: vanilina; CN: coniferaldeído; AV: ácido vanílico, AG: ácido gálico. [1]PUECH, 1988; [2] AYLLOT; MACKENZIE, 2010; [3]MACNAMARA et al., 2001; [4] VAN JAARVELD, et al., 2009.

As relações mais próximas das obtidas pela literatura foram observadas para as cachaças envelhecidas durante 24 meses, sendo: SG/SP (4,39 – 5,10), VN/CN (2,60 – 3,09) e AV/VN (1,04 – 1,19). Essas relações podem indicar maior grau de maturação do destilado, pois vanilina e siringaldeído são considerados compostos intermediários das vias de oxidação (guaiacil e siringil, respectivamente), e ácido vanílico é composto final da via de oxidação do bloco guaiacil.

3.4 Considerações finais

O monitoramento dos congêneres de maturação permitiu acompanhar o processo de envelhecimento da cachaça em barris novos de carvalho. 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 permitiram maiores concentrações de congêneres, com destaque para ácido vanílico e siringico. Barris de carvalho francês com queima média permitiram a evolução ideal dos congêneres para a formação de novos compostos no destilado.

As cachaças apontaram equilíbrio das vias de oxidação e formação dos congêneres derivados da lignina da madeira. A cinética de evolução dos congêneres foi observada pelas elevadas concentrações de sinapaldeído até os doze meses, e consequente redução após este período, concomitantemente ao aumento na concentração do siringaldeído, como composto sucessor na via de formação.

O grau de maturação da bebida pôde ser estimado por comparação da taxa de evolução dos compostos com destilados estudados em literatura. Sugere-se que a maior evolução é obtida até um ano de envelhecimento. O monitoramento, evolução e geração de

congêneres durante o envelhecimento pode auxiliar na caracterização da bebida e identificar sua maturidade.

Referências

ALCARDE, A.R.; SOUZA, L.M.; BORTOLETTO, A.M. Formation of volatile and maturation-related congeners during the aging of sugarcane spirit in oak barrels. **Journal of the Institute of Brewing,** London, v. 120, p. 529-536, 2014.

AMERINE, M.A.; OUGH, C.S. **Methods for analysis of musts and wines**. New York: John Wiley, 1980. 341p.

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

AYLOTT, R.I.; MACKENZIE, W.M. Analytical Strategies to Confirm the Generic Authenticity of Scotch Whisky. **Journal of the Institute of Brewing**, London, v. 116, n. 3, p. 215-229, 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.

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

BORTOLETTO, A.M.; CORREA, A.C.; ALCADE, A.R. Fatty acid profile and glycerol concentration in cachaças aged in different wood barrels. **Journal of the Institute of Brewing**, London, v. 122, n. 2, 2016 – accept for publication.

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

Brasil. Instrução Normativa n. 28, de 08 de agosto de 2014. Altera o subitem 5.1.2 do Anexo da Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005. **Diário Oficial da União**. Section, 1, 7, Brasília, 4 de agosto de 2014.

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.

CARDOSO, M G. **Produção de aguardente de cana**. 2 ed. Lavras, Ed. UFLA, 2013. 340p.

CHATONNET, P. Discrimination and control of toasting intensity and quality of oak wood barrels. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 50, n. 4, p. 479-494, 1999.

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

CHATONNET, P.; BOIDRON, J.N. Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique – 1ère partie. **Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin**, Bordeaux, v. 23, n. 2, p. 77-78, 1989.

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**, Bordeaux, v. 4, p. 359-380, 1994.

_____. Using electronic odor sensors to discriminate among oak barrel toasting levels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Davis, v. 47, n. 10, p. 4319-4322, Oct 1999.

CHATONNET, P.; DUBOURDIEU, D. Comparative study of the characteristics of American white oak (*Quercus alba*) and European oak (*Quercus petraea* and *Quercus robur*) for production of barrels used in barrel aging of wines. **American Journal of Enology and Viticulture,** Davis, v. 49, n. 1, p. 79-85, 1998.

CLYNE, J.; CONNER, J.M.; PATERSON, A.; PIGGOTT, J.R. The effect of cask charring on Scotch whisky maturation. **International Journal of Food Science and Technology**, Glasgow, v. 28, p. 69–81, 1993.

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.

CONNER, J.L.; PATERSON, A.; PIGGOTT, J. The distribution of lignin breakdown products through new and used cask staves. In: PIGGOTT, J.R.; PATERSON, A. (Ed.) **Distilled beverage flavour:** origin and development. Chichester: Ellis Horwood, 1989. cap. 15, p. 177-184.

DIAS, S.; MAIA, A.; NELSON, D. Efeito de diferentes madeiras sobre a composição da aguardente de cana envelhecida. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, p. 331-336, 1998.

FEUILLAT F.; KELLER R.; SAUVAGEOT F.; PUECH J.-L. Characterization of French Oak Cooperage (*Quercus robur L., Quercus petraea Liebl*). Research of the study group on barrel-aging Burgundy wines. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 50, n. 4, p. 513-518, 1999.

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.

GARCIA, A.C.; SERAFIM, F.A.T.; KEUKELEIRE, D.D.; FRANCO, D.W. Evaluation of glycerol profiles in sugarcane spirits (Cachaças). **Journal of Brazilian Chemistry Society**, Campinas, v. 26, p. 57-63, 2015.

GERVASIO, A.P.G.; BORGES, E.P.; ZAGATTO, E.A.G.; REIS, B. Potentiometric flow injection determination of glycerol in distilled spirits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Davis, v. 50, p. 74–77, 2002.

GÓMEZ-PLAZA, E.; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, P. Differences in the extraction of volatile compounds from oak chips in wine and model solutions. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 62, p. 127-132, 2010.

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.

JAGANATHAN, J.; DUGAR, S. M. Authentication of straight whiskey by determination of the ratio of furfural to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. **Journal of AOAC International**, Rockville, v. 82, p. 997–1001, 1999.

LANÇAS, F. M. **Validação de Métodos Cromatográficos**. Métodos Cromatográficos de Análise. Ed. Rima. 62p. 2004.

LACROIX, J.-P. **Le bois de Tonnellerie de la fôret à la Vigne et au Vin**. Paris: Editions du Gerfaut, 2006.148p.

LEÃO, M.M. **Influência do termotratamento 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**. 2006. 86p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

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.

LENOIR, J. **Le nez du vin**. Le fût de chêne neuf. Paris: Carnoux-en-Provence, 2004. 34p.

MACNAMARA, K.; VAN WYK, C. J.; BRUNERIE, P.; AUGUSTYN, O .P. H.; RAPP, A. Flavour components of whiskey. III. Ageing changes in the low-volatility fraction. **South African Journal of Enology and Viticulture**, Stellenbosch, v. *22*, p. 82–92, 2001.

MADRERA, R. R.; GOMIS, D. B.; ALONSO, J. J. M. Characterization of Cider Brandy on the Basis of Aging Time. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 68, p. 1958-1961, 2003.

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.

MASSON, G.; GUICHARD, E.; FOURNIER, N.; PUECH, J.-L. Stereoisomers of beta-methyl-gamma-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.

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

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

NISHIMURA, K.; OHNISHI, M.; MASUDA, M.; KOGA, K.; MATSUYAMA, R. Reactions of wood components during whisky maturation. In PIGGOT, J. R**. Flavour of Distilled Beverages**: origin and development. England: ELLIS HORWOOD, 1983. p.241-255.

PEREZ-COELLO, M. S.; SANZ, J.; CABEZUDO, M. D. Determination of volatile compounds in hydroalcoholic extracts of French and American oak weed. **American Journal of Enology and Viticulture,** Davis, v. 50, n. 2, p. 162-165, 1999.

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

PIGGOTT, J.R.; CONNER, J.M. Whiskies. In: LEA, A.G.H.; PIGGOTT, J. R. **Fermented beverage production**; New York: Klumer Academic/Plenum Publishers, 2003. v. 1, cap. 11, p. 239-262.

PUECH, J.L. Phenolic compounds in oak wood extracts used in the ageing of brandies. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Davis, v. 42, p. 65–172, 1988.

PUECH, J.L. Extraction and evolution of lignin products in armagnac matured in oak. **American Journal of Enology and Viticulture,** Davis, v. 32, n. 2, p. 111-114, 1981.

PUECH, J.L.; JOURET, C.; GOFFINET, B. Évolution des composés phénoliques du bois de chêne au cours du vieillissement de l’armagnac. **Sciences des Aliments,** Cachan, v. 5, n. 3, p. 379-391, 1985.

PUECH, J-L. Characteristics of oak wood and biochemical aspects of Armagnac aging**.** **American Journal of Enology and Viticulture,** Davis, v. 35, n.2, p. 77-81, 1984.

QUESADA G. J. ; VILLALON MIR, M. ; GARCIA-SERRANA, H. L. ; LOPEZ MARTINEZ, M. C. Influence of aging factors on the furanic aldehyde contents of matured brandies: Aging markers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Davis, v. 44, p. 1378–1381, 1996.

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. 346p. Tese (Doctorat en Oenologie) - Université de Bourgogne, Dijon, France. 2002.

SCALBERT, A.; CAHILL, D.; DIROL, D.; NAVARRETE, M.A.; TROYA, M.T., Van LEEMPUT, M.M. Tannin/Copper Preservation Treatment for Wood. **Holzforschung**, Berlin, v. 52, p. 133–138, 1998.

SINGLETON, V.L. Some aspects of the wooden container as a factor in wine maturation. In : Webb, A.D. (Ed.). **Chemistry of winemaking** . Washington, DC: American Chemical Society, (1974). p. 254–277.

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.

Van JAARSVELD, F.P.V., HATTINGH, S;, MINNAAR, P. Rapid induction of aging character in brandy products – Part II. Influence of type of oak. **South African Journal of Enology and Viticulture**, Stellenbosch, v. 30, n. 1, p. 16-23, 2009.

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

VIVAS, N., SAINT-CRICQ DE GAULEJAC, N. Influence de la durée d'utilisation des barriques sur leurs apports aux vins.In: COLLOQUE SCIENCES ET TECHNIQUES DE LA TONNELLERIE**,** VIGNE ET VIN, 4., , 1998**.** Bordeux, France, **Actes...** Bordeux, France: Publications Internationneles, 1998. p. 29-35.

4 EFEITO DA INTERAÇÃO DE LASCAS DE MADEIRA DE CARVALHO FRANCÊS E AMERICANO NA MATURAÇÃO DA AGUARDENTE DE CANA

Resumo

O objetivo deste capítulo foi avaliar o comportamento de compostos voláteis, congêneres de envelhecimento e aceitação sensorial de aguardente de cana maturada mediante interação com fragmentos da madeira carvalho europeu/francês *(Quercus petraea)* e americano *(Quercus alba).* Foi avaliada durante dois meses a influência da interação da bebida com fragmentos de madeira e com aeração. Os compostos voláteis analisados por CG-FID (cromatografia gasosa) foram: acetaldeído, acetato de etila, metanol, 1-propanol, isobutanol, 1-butanol, sec-butanol, álcool isoamílico e ácido acético. Os congêneres de envelhecimento analisados por HPLC (cromatografia líquida de alta eficiência) foram: ácido gálico, 5-hidroximetilfurfural, furfural, vanilina, ácido vanílico, ácido siríngico, siringaldeído, coniferaldeído e sinapaldeído. Análises sensoriais de aceitação foram procedidas nas amostras obtidas. A interação com lascas foi capaz de proporcionar a rápida extração de congêneres de envelhecimento pelas aguardentes. Ácido gálico foi predominantemente extraído das lascas de carvalho americano. Vanilina e siringaldeído, intensidade de cor e compostos fenólicos totais foram superiores nas aguardentes que interagiram com carvalho europeu. O processo de aeração afetou negativamente a qualidade química e sensorial das aguardentes, porém a interação com lascas promoveu efeito positivo nas aguardentes não aeradas.

Palavras-chave: Cachaça; Congêneres de maturação; Fragmentos de carvalho; Análise Sensorial

Abstract

The aim of this chapter is to evaluate the behavior of ageing congeners and sensory acceptance of sugarcane spirit matured through interaction with fragments of European / French oak (*Quercus petraea*) and American oak (*Quercus alba*). It was evaluated for two months, the influence of the interaction with the beverage wood fragments with aeration. Volatile compounds analyzed by GC-FID (gas chromatography) were acetaldehyde, ethyl acetate, methanol, 1-propanol, isobutanol, 1-butanol, sec-butanol, isoamyl alcohol and acetic acid. The congeners aging analyzed by HPLC (high-performance liquid chromatography) were gallic acid, 5-hydroxymethylfurfural, furfural, vanillin, vanillic acid, syringic acid, syringaldehyde, and coniferaldehyde sinapaldeído. Sensory testing of acceptance was performed on samples. The interaction with chips was able to provide rapid extraction of maturation congeners by spirits. Gallic acid was extracted from the predominantly American oak chips. Vanillin and syringaldehyde, color intensity and total phenolic compounds were higher in spirits who interacted with European oak. The aeration process negatively affected the chemical and sensory quality of the spirits, but the interaction with chips promoted positive effect on not aerated spirits.

Keywords: Cachaça; Maturation congeners, Oak chips; Sensorial analysis

4.1 Introdução

Aguardente de Cana é a bebida com graduação alcoólica de 38% v/v (trinta e oito por cento em volume) a 54% v/v (cinquenta e quatro por cento em volume) a 20 ºC (vinte graus Celsius), obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar ou pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar. Cachaça é o destilado com graduação alcoólica de 38% v/v a 48% v/v a 20°C, obtido pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar (BRASIL, 2005).

A produção da aguardente de cana ou cachaça envolve as etapas de obtenção do mosto, fermentação e destilação. Após esses processos, torna-se fundamental o envelhecimento da bebida, que é geralmente procedido em recipientes de madeira apropriados, onde reside por um período de tempo com o objetivo de afinar seu perfil sensorial e melhorar sua qualidade química (CARDOSO, 2013).

Pela legislação brasileira, **a cachaça ou aguardente de cana envelhecida refere-se à bebida que contiver, no mínimo, 50% da bebida envelhecida em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700L, por um período não inferior a um ano. Aguardente de cana *premium* é o destilado 100% envelhecido por um período mínimo de um ano. Aguardente de cana extra-premium é aquela 100% envelhecida por um período mínimo de três anos** (BRASIL, 2005).

O envelhecimento de destilados é etapa importante que estabiliza e agrega novos compostos que contribuem para a formação do buquet aromático da bebida (RAMIREZ-RAMIREZ, 2002). É considerado um sistema complexo que envolve numerosas reações, fundamentadas principalmente pela extração de moléculas da madeira, a volatilização de compostos permitida pela porosidade da madeira e as reações provenientes de interações dos compostos extraídos com os do líquido destilado (CONNER et al., 1989). A presença de ar dentro dos tonéis favorece inúmeras reações químicas na bebida, ocorridas por vias degradativas, oxidativas e por evaporação, caracterizando-se como mecanismos progressivos para a estabilização química.

Os congêneres de maturação são compostos fenólicos de baixo peso molecular, também denominados marcadores de envelhecimento (AQUINO et al., 2006). Esses compostos contribuem para a caracterização da bebida envelhecida e são derivados da estrutura molecular da madeira. Os principais congêneres de maturação são oriundos da lignina da madeira, tais como aldeídos fenólicos da série hidroxi-benzóicos, representados pela vanilina e siringaldeído; hidroxi-cinâmicos, representados pelo coniferaldeído e sinapaldeído; e ácidos fenólicos livres representados pelos ácidos vanílico, gálico, elágico, ferúlico e siríngico (AYLOTT;

MACKENZIE, 2010). Composta por uma estrutura de blocos guaiacil e siringil (MASSON et al., 1995), a lignina gera dois diferentes grupos de congeners de envelhecimento, sendo um deles o coniferaldeído, a vanilina e o ácido vanílico, originados da estrutura guaiacil, e o sinapaldeído, o siringaldeído e o ácido siríngico, originados da estrutura siringil (PUECH, 1981).

Aparentemente, o envelhecimento em barris de madeira mostra-se como recurso obrigatório para a produção de uma bebida de alta qualidade, porém o alto custo da madeira, o grande número de recipientes necessários, a imobilização prolongada do capital de giro sob a forma de estoque de bebida e de vasilhames e o espaço construído levam à busca de meios que possibilitem o envelhecimento mais rápido e com menor investimento (BOIDRON; CHATONNET, 1988).

No Brasil, a cachaça pode alcançar uma maior qualidade sensorial quando envelhecida em barris de madeira, sendo, no entanto vedado por lei "*o uso de corantes de qualquer tipo, lascas de madeira ou maravalhas"* (BRASIL, 2005). O polêmico uso de lascas de carvalho, ou simplesmente "chips", juntamente com a aeração da bebida, relata uma possível solução acessível para a obtenção de uma bebida com qualidade comparável à envelhecida em barris. Porém, o emprego desta técnica deve ser estudado para que a aplicação seja embassada por resultados comprobatórios e não seja considerada fraude ou engano ao consumidor.

O consumidor talvez não hesite em comprar uma cachaça simples que traga algum toque de madeira, mas também talvez não gostasse de investir um valor maior em uma garrafa que mostrasse a madeira de forma desmedida, não integrada, encobrindo a tipicidade da aguardente brasileira.

Fragmentos de carvalho de diferentes tamanhos e intensidades de queima são comumente comercializados em outros países para fornecer características padronizadas às bebidas envelhecidas em barris de longo tempo de vida, que não oferecem alto poder de extração. Alguns extratos podem ser realizados a partir da infusão de madeira carvalho com pré-tratamento químico ou físico, para promover a degradação das macromoléculas. Em geral, os extratos na forma de líquidos ou liofilizados, contêm muitos compostos fenólicos e polissacarídeos, e baixa concentração de derivados da lignina. O uso destes extratos pode resultar em desequilíbrios de compostos fenólicos, complexos de lignina, ácidos aromáticos e aldeídos. A partir de diferentes métodos de extração, os extratos obtidos possuem diferentes concentrações destes compostos, sendo aplicados principalmente para controlar o *flavor* e o sabor final do destilado (BOIDRON; CHATONNET, 1988).

O uso de fragmentos de madeiras é considerado acelerador de envelhecimento em bebidas (SINGLETON, 1995). Outras metodologias, tais como a adição de extratos ou

constituintes de madeiras, têm sido utilizadas para diminuir o período de maturação e oferecer à bebida características de envelhecimento (MOSEDALE; PUECH, 1998).

Alguns estudos com uso de lascas, chips ou extratos de madeiras, desenvolvidos por Abreu Lima et al., 2005; Castro Neto et al., 2005; Borragini e Faria, 2010 e Bortoletto e Alcarde, 2015. Abreu Lima et al., (2005), avaliaram o impacto sensorial da adição de extratos de diferentes madeiras em interação com cachaça, e compararam com cachaça envelhecida de maneira tradicional em barril de carvalho em teste sensorial de aceitação. Resultados favoráveis foram encontrados para a cachaça com extrato de bálsamo e a cachaça comercial envelhecida em ipê amarelo e destaque negativo para amostras com extratos de louro-canela e jequitibá rosa. A aplicação de circulação forçada de ar dentro de um recipiente contendo a cachaça proporcionou uma maior extração dos compostos da madeira do que o processo tradicional (CASTRO NETO et al., 2005; BORRAGINI; FARIA, 2010).

Singleton e Drapper (1961) foram os primeiros a estudar soluções de extratos de madeiras feitos a partir de fragmentos de carvalho. Na União Européia em 2006, aprovou-se a utilização de fragmentos de madeira em bebidas devido ao regulamento (CE) N. 1507/2006 devido a resultados positivos e otimistas de pesquisas realizadas durante muitos anos. Nos Estados Unidos, segundo a revista Wine Business Monthly, a utilização de fragmentos de carvalho abrange 77% dos pequenos produtores de vinho, 85% dos médios e 100% dos grandes (LA VIGNE, 2007).

Eiriz, Oliveira e Climaco (2007) estudaram os fatores que podem influenciar as características de vinhos submetidos à maturação pelo uso de fragmentos de carvalho. Concluíram que os parâmetros de maior relevância estão relacionados com a origem geográfica e a espécie botânica da madeira, com o tratamento térmico, tamanho e concentração dos fragmentos, com o tempo de interação entre a madeira e com a bebida e a adição de oxigênio durante o processo.

Borragini e Faria (2010) avaliaram a redução do tempo de envelhecimento da cachaça, utilizando a circulação forçada da bebida em ancorotes de carvalho (*Quercus sp*) e verificaram o efeito da presença de ar no sistema introduzindo uma etapa de aeração, realizada diariamente durante doze minutos. As amostras assim obtidas foram comparadas com amostras do mesmo lote, submetidas, porém, ao processo tradicional de envelhecimento. Os resultados revelaram que as amostras de cachaça submetidas ao processo de envelhecimento forçado sob aeração apresentaram, ao longo de seis meses, menor extração dos componentes da madeira, menor teor de acidez e aceitação ligeiramente superior em relação aos atributos cor, aroma, sabor, impressão global, sabor adocicado, sabor amadeirado

e agressividade, quando comparadas às amostras submetidas ao envelhecimento tradicional, revelando que a injeção de ar no sistema de circulação forçada pode influenciar positivamente algumas características físico - químicas e sensoriais.

O objetivo deste capítulo foi avaliar o comportamento dos compostos voláteis, congêneres de envelhecimento e aceitação sensorial de aguardentes de cana maturadas por interação com fragmentos de madeiras de carvalho europeu/francês *(Quercus petraea)* e americano *(Quercus alba).* Utilizou-se também um sistema de aeração para simulação das trocas gasosas que ocorrem naturalmente durante o envelhecimento convencional em barris.

4.2 Material e métodos

4.2.1 Fabricação da aguardente

A aguardente 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 18ºBrix, 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; CONNER, 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 low wines. Na segunda destilação, o low wines é destilado e procedeu-se 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).

4.2.2 Procedimento experimental

Amostras de aduelas de carvalho europeu/francês (*Quercus petraea*) e americano (*Quercus alba*) foram fornecidas pela mesma empresa "Tonnelleries de Bourgogne". As amostras de

fragmentos de carvalhos foram processadas em moinho de facas com padronização em granulometria 9 mesh. Em seguida foram adicionadas na cachaça na concentração de 4g/L e armazenadas em frasco de vidro, onde permaneceram durante todo o experimento. Foram efetuados dois tratamentos de cada madeira de carvalho, carvalho europeu/francês com aeração – CEA e sem aeração – CE; e o carvalho americano com aeração – CAA e sem aeração – CA. A aeração foi proporcionada por bomba elétrica submersa com captação externa de ar. A bomba permaneceu em funcionamento durante 1 hora por dia. Ambos os experimentos foram mantidos em sala com temperatura controlada em 25ºC.

Para a realização das análises químicas, foram retiradas alíquotas periódicas de 2mL em intervalos semanais ao longo de 2 meses. O experimento foi realizado 3 vezes. Estes períodos de interação foram definidos baseados em trabalhos anteriores (BORTOLETTO; ALCARDE; VIEIRA, 2012).

A **B**

Figura 30 – Início do experimento, B – final do experimento

4.2.3 Análise de grau alcoólico e cobre

A determinação da concentração alcoólica das aguardentes foi realizada em densímetro digital DMA 4500 (Anton Paar), após destilação da amostra por arraste de vapor em destilador de álcool de laboratório (TE 012 – Tecnal). A concentração de cobre dos destilados foi determinada por análise quantitativa em colorímetro (Test Kit Copper – Poket ColorimeterTM da HACH).

4.2.4 Intensidade de cor e compostos fenólicos totais

A intensidade de cor das cachaças foi determinada em espectrofotômetro Spekol 1300, mediante leitura de absorbância a 420nm. Compostos fenólicos totais foram analisados por espectrofotometria em λ 765nm, após reação com o reagente de Folin-Ciocalteau (AMERINE; OUGH, 1980). O ácido gálico foi utilizado como padrão para a construção da curva analítica em solução de 40% (v/v) de etanol. A concentração de compostos fenólicos totais foi expressa em mg-equivalente em ácido gálico por 100mL.

4.2.5 Compostos voláteis analisados por cromatografia em fase gasosa com detector de indução de chamas (GC-FID)

Os padrões empregados foram acetaldeído, acetato de etila, metanol, n-propanol, isobutanol, 1-butanol, iso-amílico e ácido acético (Merck – Darmstadt, Germany), e 1-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), sec-butanol (0,5 a 12,5), 1-propanol (30 a 150), iso-butanol (2 a 20), 1-butanol (0,75 a 3,75), iso-amílico (50 a 300) e ácido acético (30 a 300) em meio hidroalcoólico (etanol 40% v/v), procurando-se reproduzir as condições da matriz analisada. Utilizou-se a regressão linear, plotando-se a relação área dos picos dos padrões/área do padrão interno versus concentração. Os coeficientes de correlação foram sempre bem próximos à unidade. As amostras e padrões foram previamente filtrados em filtros Millex – HV (Millipore) com membrana de PVDF (Fluoreto de Polivinilideno) de 13 mm de diâmetro e 0,45 µm de poro e injetados diretamente no cromatógrafo, em triplicata. Cada solução padrão foi inicialmente injetada de forma isolada, para identificação do tempo de retenção de cada composto.

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 manual com divisão de fluxo (split) de 1:25 com um volume de injeção de 1,0 µL da amostra, em triplicata. O fluxo do gás de arraste na coluna (H_2) 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 ºC a uma taxa de 20 ºC min-1 (isoterma de 1 min) e aumento a 30°C min-1 até 180°C (isoterma de 4 min).

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) 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 10.

Tabela 10 – Tempo de retenção, (TR), Limite de Detecção (LD), e Limite de Quantificação (LQ) de congêneres voláteis, e coeficientes de correlação (a, b, r2) das curvas analítica em solução alcoólica (40% v.v-1)

Congeneres voláteis e contaminantes	TR (min)	LD (mg/100mL EA)	LQ (mg/100mL EA)	a	B	r²
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
sec-butanol	4,02	0,215	0,710	0,2667	0,0024	0,999

4.2.6 Congêneres de maturação por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

Os padrões empregados nesta análise foram: ácido gálico, 5-hidroximetilfurfural, furfural, vanilina, ácido vanílico, ácido siríngico, siringaldeído, coniferaldeído 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 como solvente da fase móvel foi proveniente de sistema de ultrapurificação Milli-Q. 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: 1000mg.L^{-1} para ácido gálico, 5-hidroximetifurfural, vanilina e ácido siríngico; 750mg.L^{-1} para coniferaldeído; 500mg.L^{-1} para sinapaldeído e 250 mg.L^{-1} para ácido vanílico e siringaldeído. A preparação das curvas analíticas foi feita com a diluição das soluções estoque.

As curvas analíticas foram preparadas contendo pontos concentrações em $mg.L^{1}$, sendo que de ácido gálico (0,5 a 10); de 5-hidroximetilfurfural, furfural, (2,5 a 30), ácido siríngico (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 11). 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 40ºC (BORTOLETTO; ALCARDE, 2013).

Tabela 11 - 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) 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 12.

Tabela 12 – Tempo de retenção, (IR), Limite de Detecção (LD), e Limite de Quantificação (LQ) de congêneres de maturação, e coeficientes de correlação (a, b, r2) das curvas analítica em solução alcoólica (40% v.v-1)

Congêneres de Maturação	TR (min)	LD (mg/100mL EA)	LQ (mg/100mL EA)	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 siríngico	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
Coniferaldeído	32,39	0,020	0,068	4545,65	148,97	0,998
Sinapaldeído	33,45	0,029	0,098	3218,26	102,24	0,993

EA: etanol anidro

4.2.7 Análise sensorial

As amostras maturadas por interação com os fragmentos de madeira foram avaliadas por 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 (Figura 31).

Seleção de provadores para análise sensorial de aceitação de aguardente de cana maturada

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

Figura 31 – Ficha para seleção de provadores para análise sensorial

O procedimento sensorial foi baseado em teste hedônico de aceitação (escala estruturada de 9 pontos) descrita 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 das amostras. Uma equipe formada de 50 pessoas de ambos os sexos e apreciadores do produto, composta por professores, alunos e funcionários do *campus* da ESALQ foi o painel de provadores (Figura 32).

A PESQUISA TEM POR OBJETIVO VERIFICAR A ACEITABILIDADE DE AGUARDENTE DE CANA MACERADA MEDIANTE A UTILIZAÇÃO DE FRAGMENTOS DE MADEIRA DE CARVALHO TOSTADAS.

Você está recebendo 4 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.

Atenção: Aconselha-se não ingerir as amostras, favor utilizar a cuspideira para descarte.

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
---	---	---	---
---	---	---	---
---	---	---	---
---	---	---	---

Obrigada pela participação!

Figura 32 – Ficha de análise sensorial

Os testes foram realizados em cabines individuais do Laboratório de Análise Sensorial do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição – ESALQ/USP. A apresentação das amostras foi feita em blocos casualizados, onde cada provador recebeu as quatro amostras, sendo 20mL de cada amostra em taças ISO, previamente codificadas com números aleatórios de três dígitos (Figura 33).

Figura 33 - Amostras de aguardente oferecidas na avaliação sensorial

O projeto de análise sensorial foi aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa com Humanos da ESALQ/USP (COET/0220) – Parecer disponível no anexo A.

4.2.8 Análise estatística dos resultados

Os resultados foram analisados estatisticamente por análise de variância (ANOVA) e Testes de Tukey. Todas as análises estatísticas foram realizadas pelo programa SAS (STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM, 1996).

4.3 Resultados e Discussões

Após as 8 semanas de interação com as lascas, as aguardentes que sofreram aeração apresentaram redução considerada do teor alcoólico quando comparado com a aguardente inicial (56% v/v) (Figura 34). As aguardentes que foram aeradas apresentaram 41% (v/v) após as 8 semanas e as amostras sem aeração permaneceram com graduação alcoólica entre 56% e 55% (v/v) de álcool. Acredita-se que a principal razão para a ocorrência da redução de volume seja a evaporação do etanol promovida pela aeração.

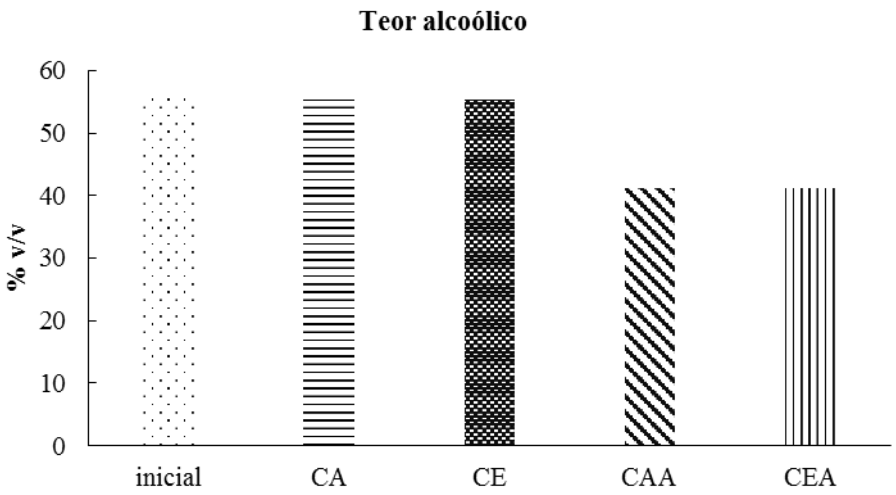


Figura 34 – Teor alcoólico nas amostras antes e após a interação com as lascas de madeira de carvalho

As intensidades de cor das aguardentes foram relacionadas com a espécie de madeira. As aguardentes que sofreram interação com o carvalho europeu apresentaram intensidade de cor superior às que interagiram com o carvalho americano (Tabela 13).

Tabela 13 – Intensidade de cor nas amostras após a interação com as lascas de madeira de carvalho

Amostra	Cor (Abs 420 nm)
Inicial	nd
CA	0,32 ± 0,02
CE	0,42 ± 0,05
CAA	0,31 ± 0,03
CEA	0,43± 0,01

As concentrações de compostos fenólicos totais foram estabilizadas após 2 semanas de contato com as lascas, em todos os tratamentos. O carvalho europeu (CE e CEA) forneceu maiores concentrações de compostos fenólicos que carvalho americano (CA e CAA), e a aeração não exerceu influência (Figura 35).

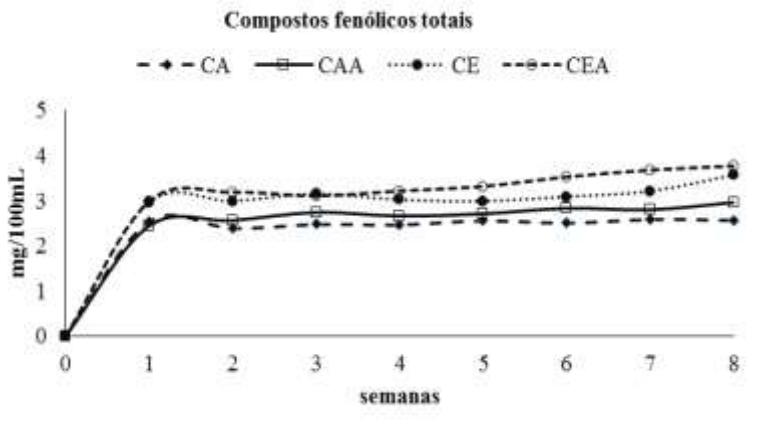


Figura 35 – Concentrações de compostos fenólicos totais (mg/L) nas aguardentes maturadas com interação de lascas de carvalho.

4.3.1. Compostos voláteis

Nas figuras 36, 37, 38 e 39, encontram-se os comportamentos obtidos na análise de congêneres voláteis calculados em mg/100mL.

O acetaldeído foi o único composto que apresentou concentrações abaixo do limite de detecção (LD) após sua total volatilização a partir da 6ª semana, promovida pelo processo de aeração da aguardente. Os demais congêneres voláteis mantiveram-se acima do LD.

Foram encontradas menores concentrações dos contaminantes 1-butanol, sec-butanol e metanol nas aguardentes aeradas. A espécie da madeira não teve influência (Figura 36). Provavelmente uma pequena concentração desses contaminantes foi eliminada por volatilidade no processo de aeração.

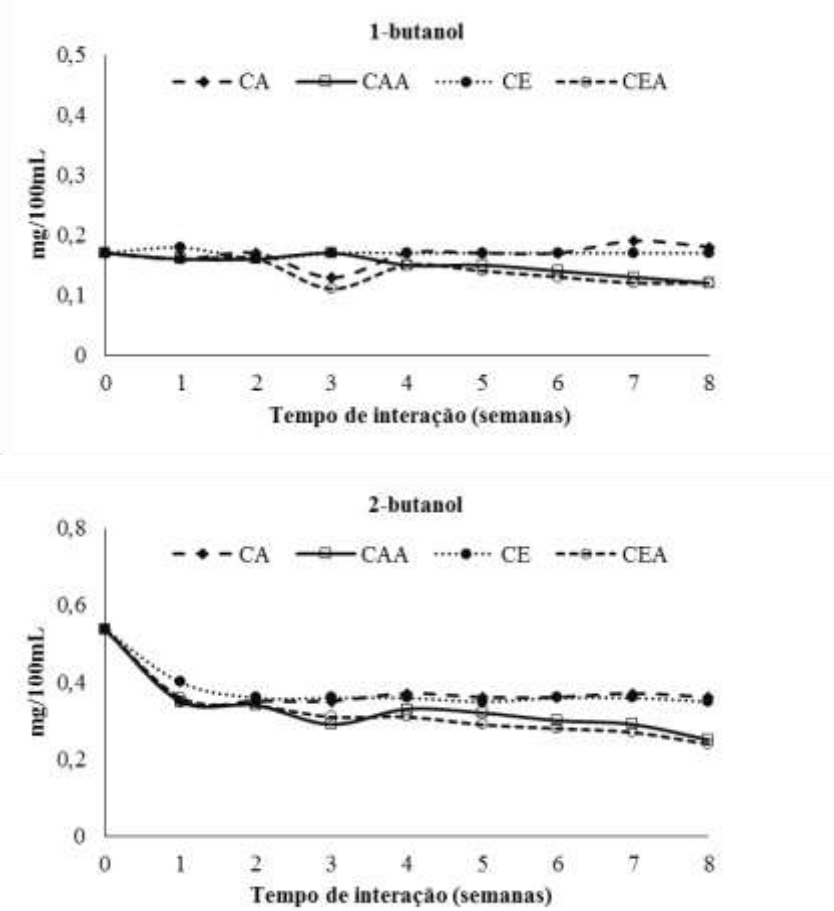


Figura 36 – Concentrações de 1-butanol, sec-butanol e metanol (mg/100mL) nas aguardentes maturadas com interação de lascas de carvalho.

As concentrações de acetaldeído e acetato de etila também sofreram influência do processo de aeração. A elevada volatilidade desses compostos promoveu redução da concentração nas aguardentes que foram submetidas à aeração (CAA e CEA). As concentrações presentes nas aguardentes não aeradas (CA e CE) foram constantes a partir das 2 semanas de interação com as lascas para o acetaldeído, e uma semana para o acetato de etila. Os resultados mostram que a alteração dos compostos foi promovida essencialmente pelo processo de aeração, e que não houve influência da espécie de madeira utilizada (Figura 37).

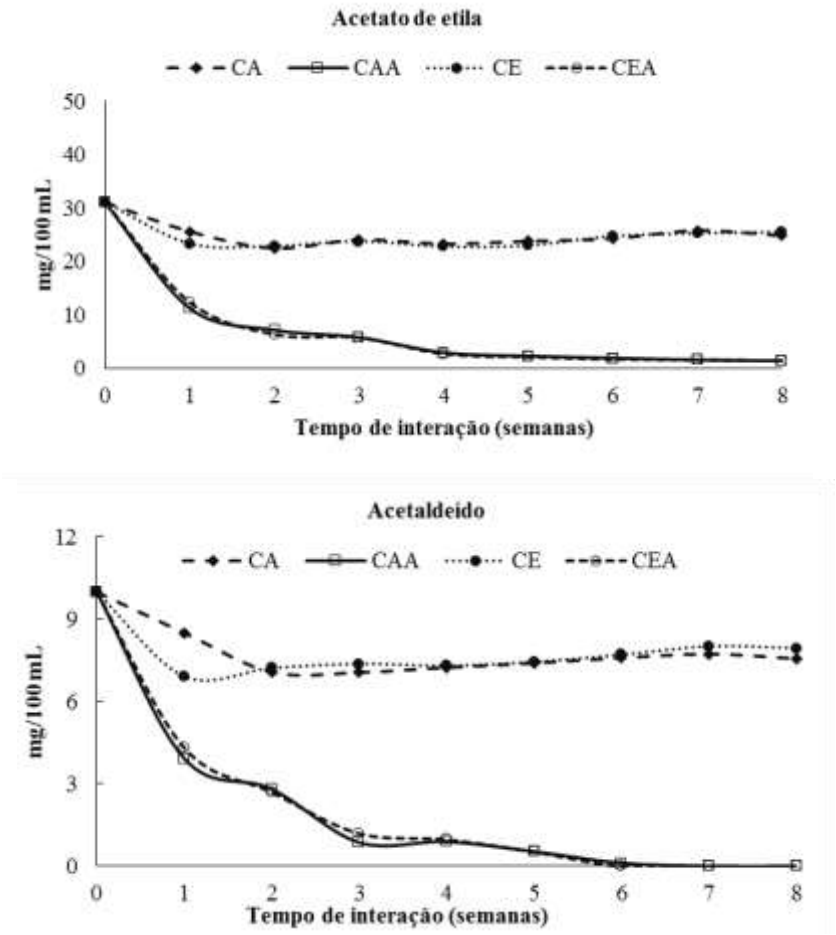


Figura 37 - Concentrações de acetaldeído e acetato de etila (mg/100mL) nas aguardentes maturadas com interação de lascas de carvalho.

O processo de aeração promoveu maior acidificação (em ácido acético) das aguardentes. Concentrações acima de 33mg/100mL foram encontradas nas aguardentes aeradas (CAA e CEA). A interação com as lascas não promoveu diferenciação entre as espécies de carvalho, sendo somente evidente a diferença quanto à aeração (Figura 38).

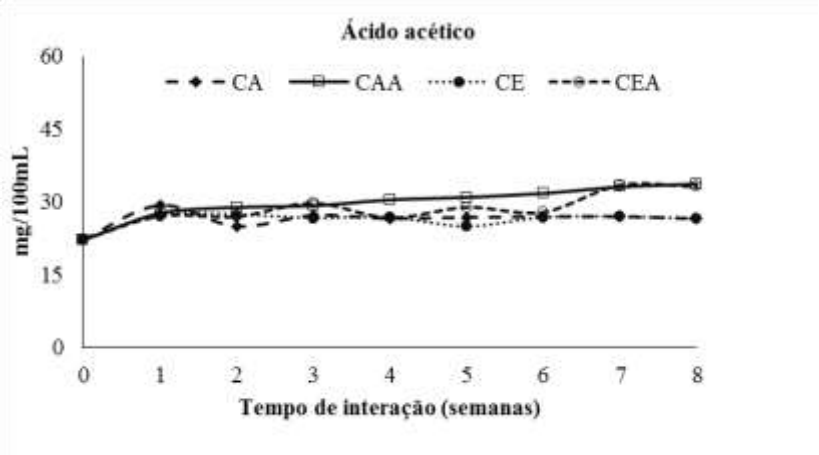
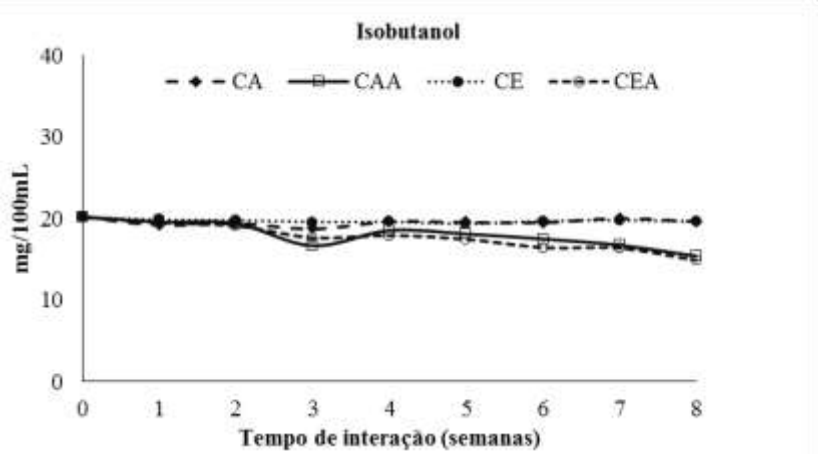


Figura 38 – Concentrações de ácido acético (mg/100mL) nas aguardentes maturadas com interação de lascas de carvalho

Os álcoois superiores – AS são compostos pelos álcoois isopropanol, isobutanol e isoamílico. As concentrações de AS obtidas não apresentaram diferença significativa entre as amostras, o que não relata influencia das lascas e do processo de aeração. Embora os resultados obtidos para o isobutanol e isopropanol demonstraram diferenças significativas entre o tratamento de aeração, com menores valores para as amostrar aeradas, o álcool isoamílico, que é predominante entre os demais AS, não foi afetado pela aeração ou pela madeira. O isobutanol e isopropanol não apresentaram grandes alterações antes da 6ª semana de experimento, sendo que a partir deste período a aeração promoveu redução (Figura 39).



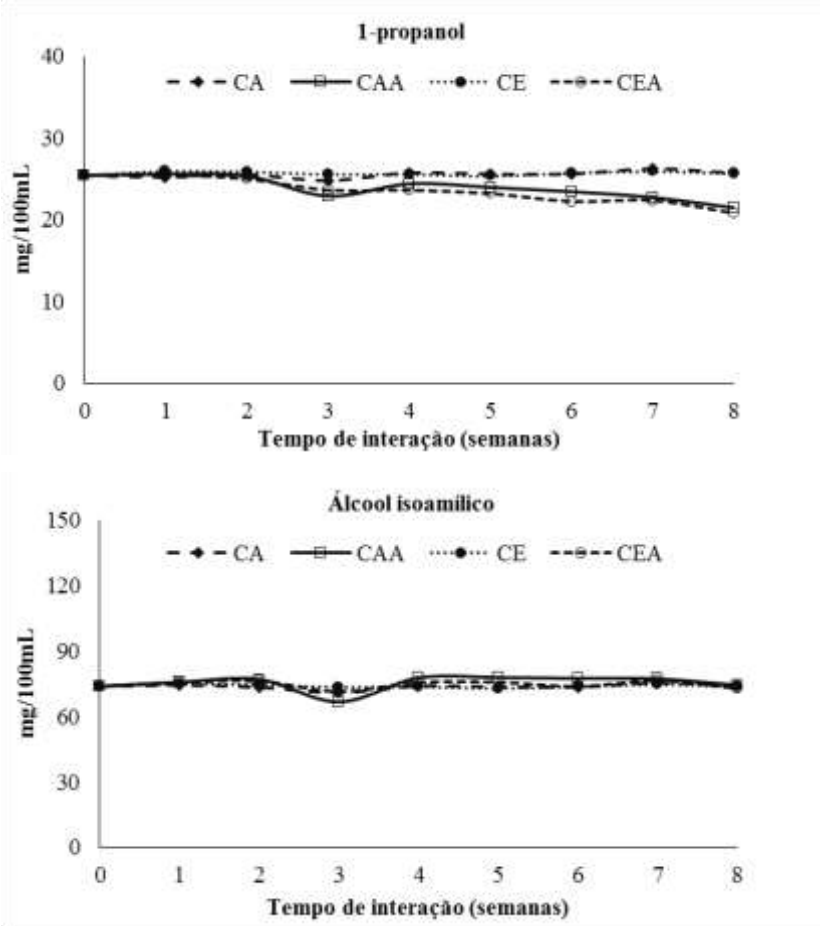


Figura 39 – Concentrações de isobutanol, 1-propanol e álcool isoamílico (mg/100mL) nas cachaças maturadas com interação de lascas de carvalho.

A aeração promoveu leve redução na concentração do coeficiente de congêneres voláteis, quando comparado com as concentrações iniciais e às concentrações obtidas na aguardente não aerada (Figura 40).

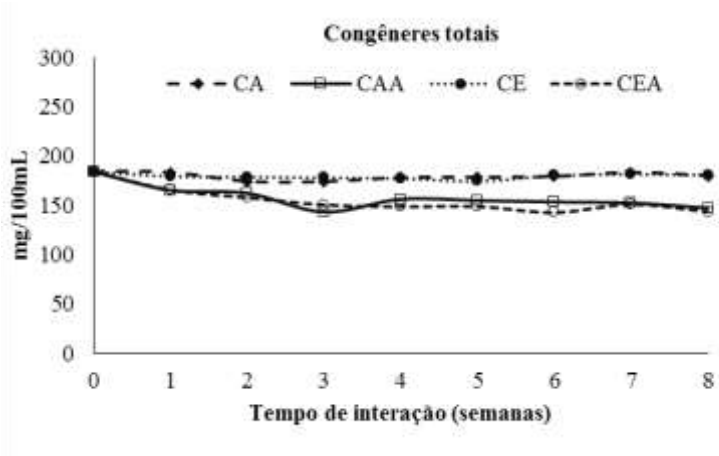


Figura 40 – Congêneres totais (mg/100mL) nas aguardentes maturadas com interação de lascas de carvalho

4.3.2. Congêneres de maturação

A presença das lascas promoveu a extração de congêneres de maturação pela aguardente. Todos os congêneres apresentaram-se acima do limite de detecção (LD) definido pelo método cromatográfico, porém não houve diferença entre as concentrações desses compostos nos tratamentos. As concentrações elevaram-se na primeira semana de contato com as lascas e mantiveram-se ao longo das 8 semanas (Figura 41).

O furfural e 5-hidroximetilfurfural são congêneres derivados da celulose e hemicelulose da madeira e suas concentrações aumentam com o efeito da queima. Não houve diferença entre as concentrações desses compostos nos tratamentos. As concentrações elevaram-se na primeira semana de contato com as lascas e mantiveram-se ao longo das 8 semanas (Figura 41).

Os resultados corroboram com Singleton (1995), onde indicou que aproximadamente uma semana de contato é suficiente para esgotar 90% de compostos de fragmentos de dimensões de 1 mm.

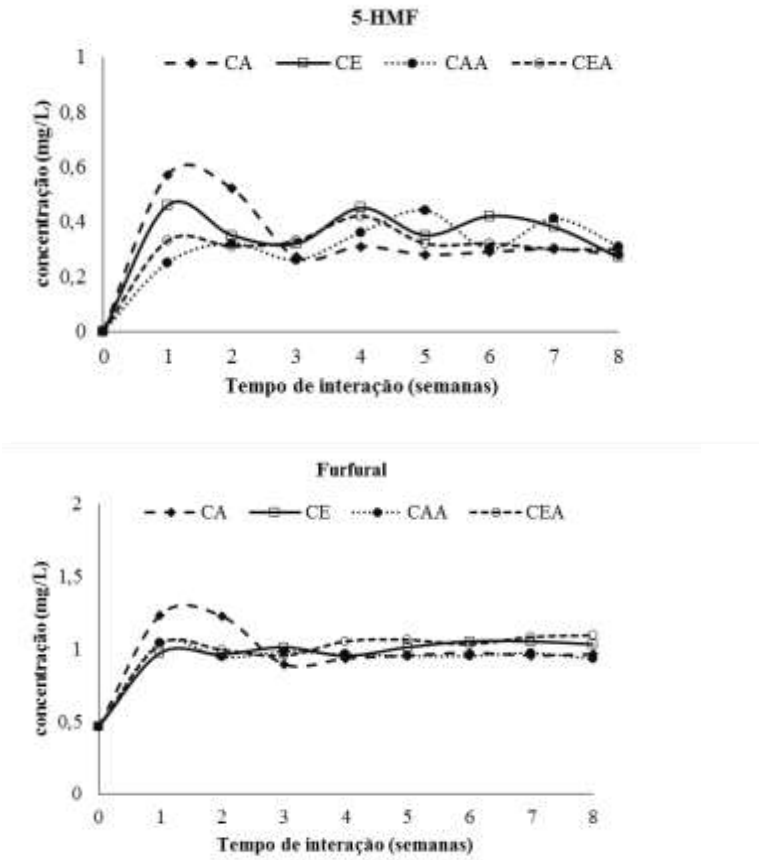


Figura 41 – Concentração de furfural e 5-hidroximetilfurfural (mg/L) nas aguardentes maturadas com interação de lascas de carvalho

O ácido gálico apresentou as maiores concentrações dentro de 1 semana de experimento. Após este período, as concentrações caíram e estabilizaram-se, diferenciando-se a partir da 6ª semana. As lascas de carvalho americano forneceram as maiores concentrações de ácido gálico que as lascas de carvalho europeu. Não houve correlação com a aeração do sistema (Figura 42).

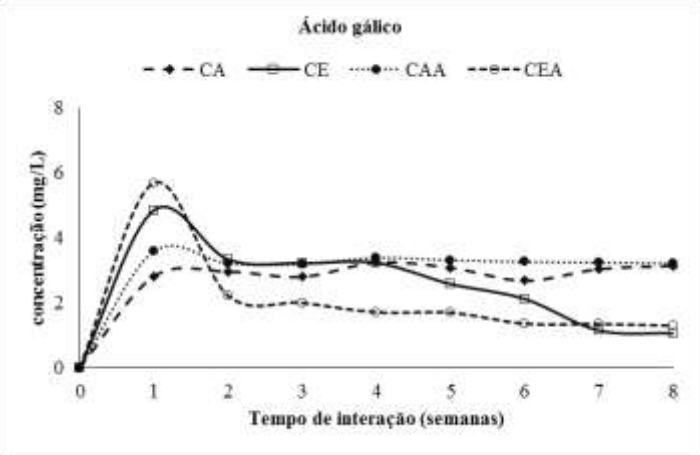


Figura 42 – Concentração de ácido gálico (mg/L) nas aguardentes maturadas com interação de lascas de carvalho

Para os congêneres: ácido vanílico, sinapaldeído e ácido siríngico, observa-se que não houve aumento significativo das suas concentrações a partir da segunda semana de contato com as lascas, onde tenderam à estabilização. Estes resultados também mostraram que a espécie da madeira de carvalho e a aeração do sistema não foram relevantes para a diferenciação da concentração desses compostos. Contudo, a extração dos congêneres pela aguardente foi eficiente com apenas 2 semanas de contato com as lascas de carvalho.

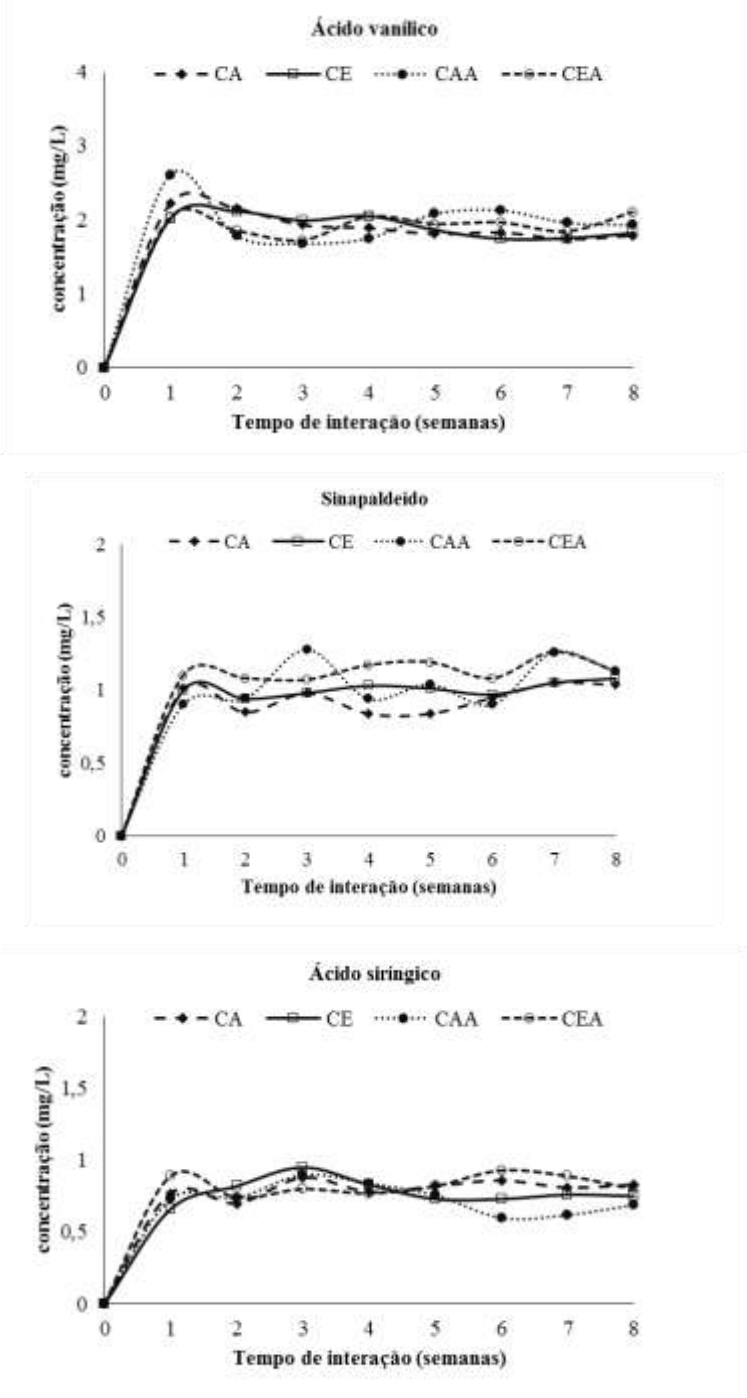


Figura 43 – Concentrações de ácido vanílico, sinapaldeído e ácido siríngico (mg/L) nas aguardentes maturadas com interação de lascas de carvalho.

Vanilina, siringaldeído e coniferaldeído corresponderam às espécies de carvalho utilizadas para interação com a aguardente. Para os três congêneres em questão, as primeiras duas semanas de contato com as lascas promoveram a maximização da extração, sendo que após este período houve estabilização nas concentrações (Figura 44).

Vanilina e siringaldeído apresentaram maiores teores na aguardente que interagiu com o carvalho europeu (CE e CEA), durante todo o experimento. O coniferaldeído

destacou-se nas aguardentes que interagiram com o carvalho americano (CA e CAA) somente a partir da 6ª semana. A aeração não ofereceu relevância.

Van Jaarsveld, Hattingh e Minnaar (2009) estudaram o perfil químico e sensorial de diferentes tipos de carvalho em extratos preparados com lascas e na maturação de destilados. De acordo com as concentrações de vanilina e de aldeídos aromáticos (coniferaldeído, sinapaldeído e siringaldeído) nos destilados preparados com carvalhos americanos e franceses, os carvalhos franceses tiveram maior concentração destes congêneres de maturação.

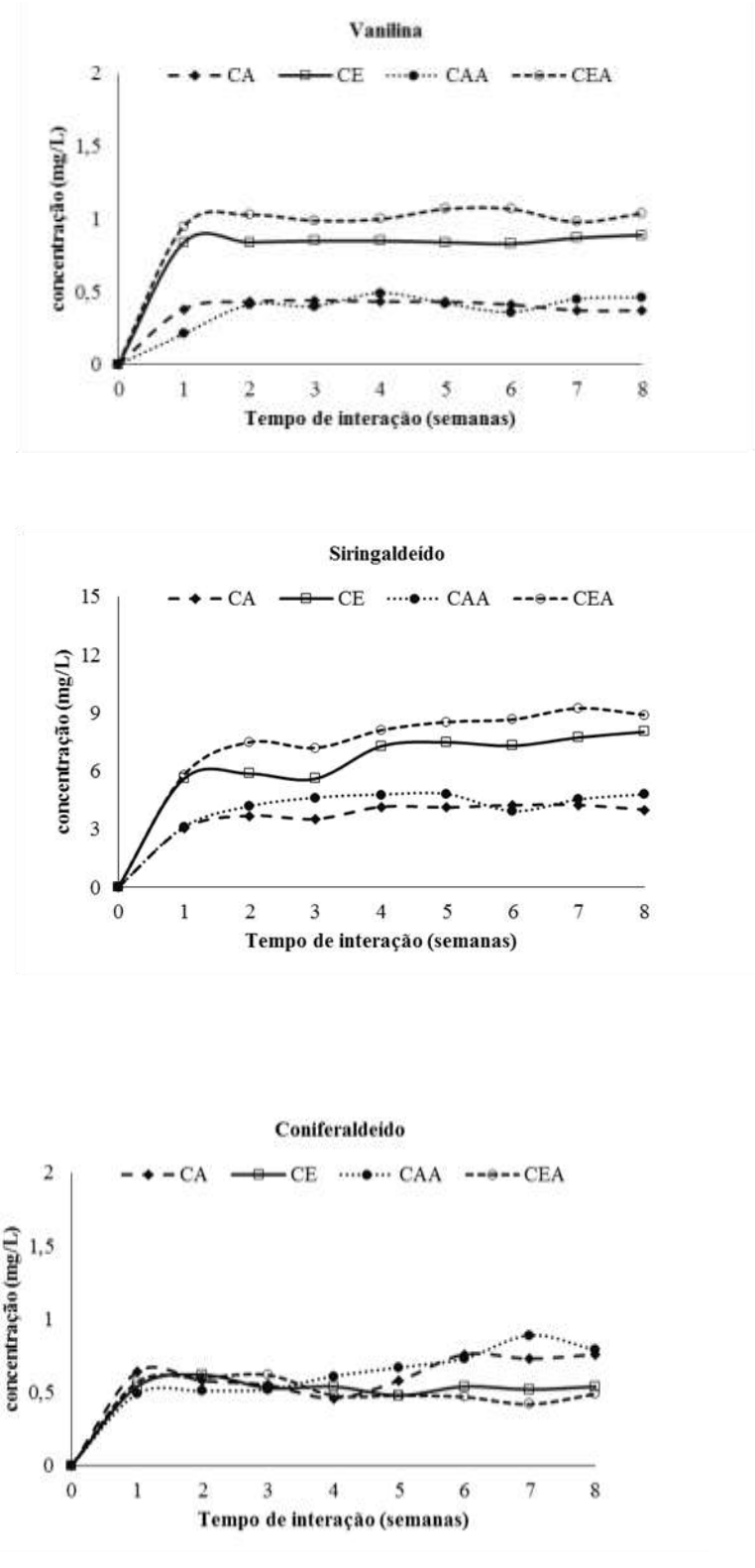


Figura 44 – Concentrações de vanilina, siringaldeído e coniferaldeído (mg/L) nas aguardentes maturadas com interação de lascas de carvalho.

A soma total dos congêneres de maturação sugere a determinação do grau de maturidade do destilado. Na primeira semana de contato com as lascas, as aguardentes

apresentaram uma elevada extração dos congêneres de envelhecimento. No entanto, as concentrações tenderam a estabilização a partir deste período. Para a soma total não houve diferença significativa entre a espécie de carvalho ou aeração do sistema (Figura 45).

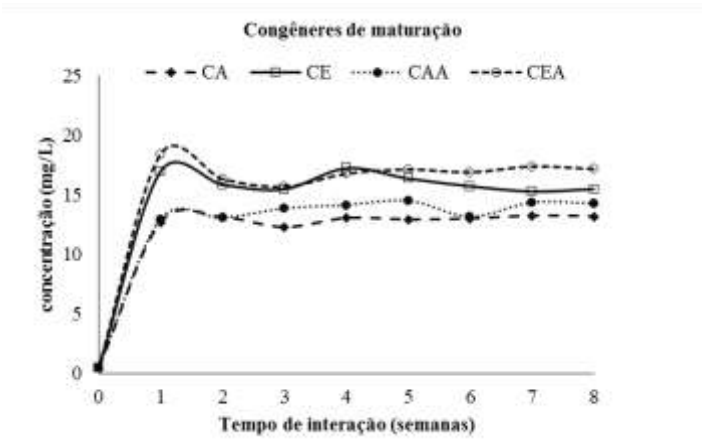


Figura 45 – Concentração de congêneres totais (mg/L) nas aguardentes maturadas com interação de lascas de carvalho.

4.3.3 Análise sensorial

A análise sensorial de aceitação foi realizada para complementar a avaliação das metodologias de maceração da cachaça estudada. A tabela 14 apresenta os resultados obtidos com a avaliação sensorial das aguardentes segundo os parâmetros de análise (cor, sabor, aroma e impressão global).

Tabela 14 – Resultados obtidos na análise sensorial de aceitação das amostras de aguardentes maturadas por interação de lascas de carvalho francês e americano

Amostra	Cor	Sabor	Aroma	Impressão global
CA	8,81a ± 1,34	8,74a ± 1,89	8,59a ± 1,12	8,64a ± 1,21
CE	8,62a ± 1,31	8,62a ± 1,56	8,86a ± 1,73	8,25a ± 1, 62
CAA	8,50a ± 1, 26	3,91b ± 1,91	6,20b ± 1,42	4,60b ± 1,17
CEA	8,42a ± 1,19	3,16b ± 1,82	5,70b ± 1,12	3,92b ± 1,54

Análise estatística com teste Tukey $P \geq 0.05$. CA: carvalho americano; CE: carvalho europeu; CAA: carvalho americano com aeração; CEA: carvalho europeu com aeração.

A avaliação sensorial possibilitou diferenciar as amostras de aguardente aeradas das que não sofreram processo de aeração. As aguardentes não apresentaram diferenças na cor, sendo atribuídos valores em média igual a 8 (gostei muito) tanto para as aeradas quanto para as não aeradas.

Enquanto as aguardentes que não sofreram aeração receberam notas em média igual a 8 para todos os atributos, as aguardentes aeradas receberam avaliações inferiores para

os atributos de sabor, aroma e impressão global. Para o sabor, o processo de aeração colocou as amostras entre as médias ao redor de 3 (desgostei moderadamente); para o aroma, as médias foram ao redor de 5 – 6 (indiferente – gostei ligeiramente) e para a impressão global os valores atribuídos estiveram ao redor de 3 – 4 (desgostei moderadamente – desgostei ligeiramente).

O processo de aeração afetou negativamente a qualidade sensorial das aguardentes, porém a interação com lascas promoveu efeito positivo nas aguardentes não aeradas. Não foi observada influência das espécies de carvalho nesta análise.

4.4 Considerações Finais

A interação com lascas foi capaz de proporcionar a rápida extração de congêneres de envelhecimento pelas aguardentes. Ácido gálico foi predominantemente extraído das lascas de carvalho americano, enquanto que vanilina e siringaldeído foram mais extraídos pelo carvalho europeu, que também apresentou intensidade de cor e compostos fenólicos totais superiores. No entanto, o processo não permitiu a evolução dos compostos pelas vias oxidativas, como estudadas no envelhecimento realizado em barris de madeiras (capítulos 3 e 5).

O processo de aeração surtiu efeito na composição de congêneres voláteis, onde reduziu drasticamente o grau alcoólico da aguardente e proporcionou perda por evaporação dos compostos mais instáveis, tais como acetaldeído, acetato de etila, metanol, 1-butanol e sec-butanol. Consequentemente, a acidez em ácido acético elevou-se nas aguardentes aeradas.

O processo de aeração afetou negativamente a qualidade química e sensorial das aguardentes, porém a interação com lascas promoveu efeito positivo nas aguardentes não aeradas.

Referências

ABREU-LIMA, T.L.; ABREU-MAIA, A.B.R.; OLIVEIRA, E.S. Efeitos sensoriais da adição de extratos de diferentes madeiras à cachaça. **Boletim CEPPA**, Curitiba, v. 23, n. 2, p. 347-360. 2005.

AMERINE, M.A.; OUGH, C.S. **Methods for analysis of musts and wines**. New York: John Wiley, 1980. 341p.

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

AYLOTT, R.I.; MACKENZIE, W.M. Analytical Strategies to Confirm the Generic Authenticity of Scotch Whisky. **Journal of the Institute of Brewing**, London, v. 116, n. 3, p. 215-229, 2010.

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

BORRAGINI, M.C.C.; FARIA, J. B. Envelhecimento de cachaça sob circulação forçada e aeração. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 21, n. 1, p. 25-30, 2010.

BORTOLETTO A.M.; ALCARDE A.R.; VIEIRA T.M. F.S. Optimization of phenolic compounds and color extraction of fragments of oak wood from three french florests by response surface methodology. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE FOOD FACTORY FOR THE FUTURE, 2012, Laval. **Food Factory,** Laval: Mayenne Technopole, 2012, p.30.

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

_____. Congeners in sugar cane spirits aged in casks of different woods. **Food Chemistry**, Davis, v. 139, p. 695-701, 2013.

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

CARDOSO, M. G. **Produção de aguardente de cana**. 2 ed. Lavras, Ed. UFLA, 2013. 340p.

CASTRO NETO, J.T.; BORRAGINI, M.C.C,; FARIA, J.B. Efeito da presença de ar no envelhecimento de aguardente de cana com circulação forçada. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 16, n. 3, p. 239-243, 2005.

CHATONNET, P.; BOIDRON, J. N. Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique – 1ère partie. **Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin**, Bordeaux, v. 23, n. 2, p. 77-78, 1989.

CONNER, J.L.; PATERSON, A.; PIGGOTT, J. The distribution of lignin breakdown products through new and used cask staves. In: PIGGOTT, J.R.; PATERSON, A. (Ed.) **Distilled beverage flavour: o**rigin and development. Chichester: Ellis Horwood, 1989. cap. 15, p. 177-184.

EIRIZ, N.; OLIVEIRA, J.F.S.; CLIMACO, M.C. Oak wood chips in the aging of red wines. **Ciencia e Tecnica Vitivinicola**, Dois Portos, v. 22, n. 2, p. 63-71, 2007.

LA VIGNE - **Etats Unis:** des copeaux pour les vins haut de gamme – p.23, Juin 2003. Disponível em: http://www.oenodev.com/presse_bois.asp. Acesso em: 02 jun. 2012.

MASSON, G.; GUICHARD, E.; FOURNIER, N.; PUECH, J.-L. Stereoisomers of beta-methyl-gamma-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.

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

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.

PUECH, J.L. Extraction and evolution of lignin products in armagnac matured in oak. **American Journal of Enology and Viticulture,** Davis, v. 32, n. 2, p. 111-114, 1981.

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. 346p. Tese (Doctorat en Oenologie) - Université de Bourgogne, Dijon, France. 2002.

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.; DRAPER D.E. Wood chips and wine treatment; the nature of aqueous alcohol extracts. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 12, p. 152-158, 1961.

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM - SAS. Sas/Qc software: usage and reference. 2nd ed. Cary, 1996.

VAN JAARSVELD, F.P.V.; HATTINGH, S.; MINNAAR, P. Rapid induction of aging character in brandy products – Part II. Influence of type of oak. **South African Journal of Enology and Viticulture**, Stellenbosch, v. 30, n. 1, p. 16-23, 2009.

5 PERFIL QUÍMICO DE AGUARDENTES DE CANA ENVELHECIDAS EM BARRIS DE MADEIRAS BRASILEIRAS E DE CARVALHO

Resumo

O objetivo deste capítulo foi avaliar o perfil químico de aguardentes de cana envelhecidas ao final de 36 meses de residência em barris de diferentes madeiras brasileiras em comparação com o carvalho europeu *(Quercus petraea)*. As madeiras brasileiras testadas foram: amendoim (*Pterogyne nitens Tul)*, jequitibá (*Cariniana estrellensis*), araruva (*Centrolobium tomentosum*), cabreúva (*Mycrocarpus frondosus*), jequitibá rosa (*Cariniana legalis)*, cerejeira (*Amburana cearensis*), pereira (*Platycyamus regnelli*), grápia (*Apuleia leiocarpa*) e ipê-roxo (*Tabebuia heptaphylla*). Os compostos voláteis analisados por CG-FID (cromatografia gasosa com detector de indução de chamas) foram: acetaldeído, acetato de etila, metanol, 1-propanol, isobutanol e álcool isoamílico. Os congêneres de maturação analisados por HPLC (cromatografia líquida de alta eficiência) foram: ácido gálico, 5-hidroximetilfurfural, furfural, vanilina, ácido vanílico, ácido siríngico, siringaldeído, coniferaldeído e sinapaldeído. Foi avaliada acidez volátil por titulometria e por espectrofotometria determinaram-se a intensidade de cor, compostos fenólicos totais e glicerol. Todas as madeiras exerceram influência na qualidade da bebida. O carvalho forneceu maior complexidade com relação aos compostos estudados, a cerejeira e o jequitibá rosa foram as madeiras nacionais que mais se contribuíram para a caracterização da aguardente envelhecida. O presente estudo ressalta a possibilidade e o sucesso para o envelhecimento de aguardente em barris de madeiras brasileiras. Esta avaliação poderá servir como base para o desenvolvimento de aguardentes envelhecidas e a realização de "*blends"* que contenham máxima complexidade química e que favoreçam a qualidade da bebida.

Palavras-chave: Cachaça; Envelhecimento; Composição química; Madeiras brasileiras

Abstract

The aim of this chapter was to evaluate the chemical profile of aged sugar cane spirits at the end of 36 months of residence in barrels of different Brazilian woods compared to European oak (*Quercus petraea*). The tested Brazilian woods were peanuts (*Pterogyne nitens Tul*), jequitibá (*Cariniana estrellensis*), araruva (*Centrolobium tomentosum*), cabreúva (*Mycrocarpus frondosus*), jequitibá rosa (*Cariniana legalis*), Cerejeira (*Amburana cearensis*), pereira (*Platycyamus regnelli*) grápia (*Apuleia leiocarpa*) and ipê-roxo (*Tabebuia heptaphylla*). Volatile compounds analyzed by GC-FID (gas chromatography with flame detector induction) were as follows: acetaldehyde, ethyl acetate, methanol, 1-propanol, isobutanol and isoamyl alcohol. The maturation congeners analyzed by HPLC (high-performance liquid chromatography) were gallic acid, 5-hydroxymethylfurfural, furfural, vanillin, vanillic acid, syringic acid, syringaldehyde, and coniferaldehyde sinapaldehyde. Volatile acidity was evaluated spectrophotometrically by titration and determined to color intensity, total phenolics and glycerol. All the wood exerted influence on the quality of the beverage. The oak provided greater complexity with respect to the studied compounds, cerejeira and jequitiba rosa were the Brazilian wood that most contributed to the characterization of aged Cachaça. This study points to the possibility and success for Cachaça aging in barrels of Brazilian woods. This assessment may serve as a basis for the development

of aged spirits and the realization of blends containing maximum chemical complexity and enhancing the quality of the beverage.

Keywords: Cachaça; Ageing; Chemical composition; Brazilian woods

5.1 Introdução

De acordo com a legislação brasileira de Padrão de Identidade e Qualidade (PIQ), **a cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38% vol (trinta e oito por cento em volume) a 48% vol (quarenta e oito por cento em volume) a 20°C (vinte graus Celsius), obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, apresentando características sensoriais peculiares** (BRASIL, 2005). A produção da cachaça envolve as etapas de obtenção do mosto, fermentação e destilação. Após esses processos, torna-se fundamental o envelhecimento da bebida, que é geralmente procedido em recipientes de madeira apropriados, onde reside por um período de tempo com o objetivo de afinar seu perfil sensorial e melhorar sua qualidade química (CARDOSO, 2013).

Pela legislação brasileira, **cachaça ou aguardente de cana envelhecida refere-se à bebida que contiver, no mínimo, 50% do destilado envelhecido em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700L, por um período não inferior a um ano. Aguardente de cana ou cachaça premium é o destilado 100% envelhecido por um período mínimo de um ano. Aguardente de cana ou cachaça extra-premium é aquela 100% envelhecida por um período mínimo de três anos** (BRASIL, 2005).

O envelhecimento das bebidas destiladas em recipientes de madeira é uma etapa importante no processo de produção. A bebida recém-destilada apresenta características sensoriais agressivas e forte sabor alcoólico, características que podem ser suavizadas com o envelhecimento. A principal contribuição da madeira ao destilado está relacionada à extração de compostos durante o envelhecimento e a formação de novas moléculas aromáticas mediante reações de hidrólise e oxidação dos compostos oriundos da madeira em interação com o líquido. 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, a oxidação da bebida, a estabilização da cor e do sabor e o surgimento do caráter amadeirado contribuem para a riqueza e complexidade do buquê aromático e, consequentemente, resulta em um maior valor agregado às bebidas destiladas (RAMIREZ-RAMIREZ, 2002).

O perfil aromático depende de diversos fatores, sendo os principais deles o gênero e a espécie da madeira. Outros fatores estão relacionados com a origem geográfica, práticas realizadas pela tanoaria (corte da madeira, maturação e tratamento térmico), tempo de envelhecimento e condições de armazenamento. Todos estes parâmetros influênciam na qualidade química do produto final (CONNER; REID; JACK, 2003). Os efeitos e tempo requeridos para a maturação são variáveis e são influenciados principalmente pelo tipo de madeira utilizada (MOSEDALE; PUECH, 1998). O mecanismo de maturação de bebidas destiladas baseia-se em trocas entre os compostos da madeira e da bebida, as quais podem ser especificadas em sete categorias: a extração direta de componentes da madeira, decomposição de macromoléculas da madeira, reação dos compostos da madeira com os compostos da bebida recém-destilada, interações que envolvem especificamente o extrato da madeira, reações que envolvem somente os compostos do destilado, evaporação de voláteis permitida pela porosidade do barril, e a formação de moléculas estáveis (CONNER; PATERSON; PIGGOTT, 1989).

Diversas propriedades físicas e químicas das madeiras podem influenciar o processo de maturação dos destilados. Estudos relatam efeitos diretos e indiretos das madeiras, tais como, espécies, métodos de maturação da madeira ou “seasoning”, forma de construção dos barris, tratamento térmico e finalizações procedidas pela tanoaria (PUECH, 1981; REAZIN, 1981; MOSEDALE, 1995, CHATONNET; BOIDRON, 1989; PEYRON; DAVAUX; FEUILLAT, 1995; MASSON; PUECH; MOUTOUNET, 1995).

Análises sensoriais e físico-químicas podem demonstrar as importantes diferenças entre as regiões geográficas de origem da madeira, as quais tipificam o caráter amadeirado da bebida, devido à extração de compostos característicos (LACROIX, 2006). Segundo Peyron, Davaux e Feuillat (1995) a madeira e o modo como conduzir a floresta são parâmetros relevantes na escolha da proveniência do barril, pois interagem sobre a qualidade da madeira e, consequentemente, no perfil químico e sensorial da bebida.

O carvalho é a principal madeira utilizada no envelhecimento de bebidas alcoólicas no mundo, pois além de estar presente em grande quantidade nas florestas do hemisfério norte do planeta, possui maleabilidade ideal para a construção de barris e participa ativamente na caracterização do “flavor” da bebida, graças à extração de moléculas aromáticas (RAMIREZ-RAMIREZ, 2002). Porém, para a produção de aguardente envelhecida no Brasil, o carvalho demanda alto custo inicial e a necessidade de importação de países europeus ou norte-americanos. A utilização de madeiras brasileiras pode ser uma alternativa viável para os produtores brasileiros, pois é de fácil obtenção e contribui para

transferir compostos característicos de cada uma das espécies e permitir a caracterização diferenciada das aguardentes.

O Brasil possui uma vasta flora, sendo interessante o estudo do perfil químico de aguardentes obtidas de recipientes construídos a partir de madeiras nativas, e comparação com aguardentes provenientes do envelhecimento em barris importados de carvalho. O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA não determina as espécies de madeiras que podem ser utilizadas no envelhecimento ou armazenamento da aguardente de cana, e aproximadamente 25 tipos de madeiras nacionais são tradicionalmente empregadas na tanoaria com destino para aguardente. Algumas pesquisas já foram realizadas com objetivo de caracterizar a qualidade química e sensorial de aguardentes envelhecidas em diversas madeiras nacionais, contribuindo para determinar peculiaridades e especificidades de cada madeira (DELGADO; MARQUES; ALMEIDA, 1996; DIA; MAIA; NELSON, 1998; FARIA et al., 2003; TOLEDO; FARIA, 2004; ALCARDE; SOUZA; BELLUCO, 2010; ANJOS et al., 2011; CATÃO et al., 2011).

Delgado, Marques e Almeida (1996) analisaram teor alcoólico, extrato seco, acidez acética, aroma, cor e sabor durante o envelhecimento de aguardente de cana-de-açúcar em tonéis de diferentes madeiras nacionais (amendoim, jequitibá, ipê roxo, araruva, cabreúva e pereira). Todas as madeiras, exceto o jequitibá, apresentaram boas condições para o acondicionamento e envelhecimento da aguardente, assim como para a qualidade sensorial. Dias, Maia e Nelson (1998), avaliaram cinco espécies de madeiras brasileiras (amburana, balsamo, jequitibá, jatobá e ipê) e observaram que essas incorporaram à aguardente compostos fenólicos típicos do envelhecimento em barris de carvalho, porém o predomínio e a concentração variaram no decurso do envelhecimento.

Faria et al., (2003) avaliaram diversas madeiras brasileiras como alternativa ao uso do carvalho e demonstraram que as madeiras pau d’arco, amendoim, amarelo e louro transferiram para a aguardente maiores ou iguais valores de compostos fenólicos totais quando comparadas ao carvalho. Na avaliação da qualidade sensorial, a madeira amendoim destacou-se com um perfil qualitativo de atributos semelhante ao carvalho, sendo indicada juntamente com as madeiras pereiro e jatobá como potenciais substitutos ao envelhecimento tradicional em madeira de carvalho.

Campos et al., (2004) analisaram por cromatografia líquida de alta eficiência - HPLC, compostos fenólicos de baixo peso molecular (ácido gálico, 5-hidroximetilfurfural, furfural, ácido vanílico, ácido siríngico, vanilina, siringaldeído, coniferaldeído, sinapaldeído e cumarina) em cachaças envelhecidas, originadas das regiões produtoras do Estado do Ceará e

em extratos de *Amburana cearenses* com o objetivo de estabelecer o perfil químico das cachaças e avaliar o potencial dos extratos de Amburana. O estudo concluiu que o tempo de armazenamento ideal para fornecer maiores concentrações dos compostos fenólicos deve variar de acordo com as características do barril (tipo de madeira, idade e tamanho) e com as condições ambientais do local de armazenamento (temperatura e umidade).

Alcarde, Souza e Belluco (2010) determinaram aspectos da composição química de congêneres voláteis e aceitação sensorial da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida por 3 anos em tonéis de diferentes madeiras (amendoim, araruva, cabreúva, carvalho, cerejeira, grápia, jequitibá, ipê-roxo e pereira). A composição química de compostos voláteis das aguardentes envelhecidas indicou semelhanças entre elas, as quais foram agrupadas da seguinte forma em relação à madeira dos tonéis em que foram envelhecidas: grupo 1 - amendoim, araruva e jequitibá; grupo 2 - cabreúva e pereira; grupo 3 - carvalho, cerejeira, grápia e ipê-roxo.

O objetivo deste capítulo foi avaliar o perfil químico de aguardentes de cana envelhecidas por 36 meses em barris de diferentes madeiras brasileiras em comparação com o carvalho europeu *(Quercus petraea)*. As madeiras brasileiras testadas foram: amendoim (*Pterogyne nitens Tul)*, jequitibá (*Cariniana estrellensis*), araruva (*Centrolobium tomentosum*), cabreúva (*Mycrocarpus frondosus*), jequitibá rosa (*Cariniana legalis)*, cerejeira (*Amburana cearensis*), pereira (*Platycyamus regnelli*), grápia (*Apuleia leiocarpa*) e ipê-roxo (*Tabebuia heptaphylla*). O perfil químico foi analisado mediante comparação dos parâmetros: graduação alcoólica, acidez volátil, intensidade de cor, compostos fenólicos totais, glicerol, congêneres voláteis e congêneres de maturação presentes nas aguardentes envelhecidas.

5.2 Material e métodos

5.2.1 Produção da aguardente de cana

A aguardente de cana-de-açúcar foi produzida em 2008, na Destilaria Piloto do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição, da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, da Universidade de São Paulo. O mosto foi preparado a partir de canas da variedade SP 83-2847, de quarto corte. O caldo foi extraído em moenda, submetido a tratamento térmico (105°C) para eliminação de microrganismos contaminantes e deixados em decantação por 2 horas para precipitação dos colóides. A fermentação foi realizada em dornas

de 4 m^3, utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, cepa CA-11. A destilação do vinho foi realizada na coluna de destilação continua (Figura 46).

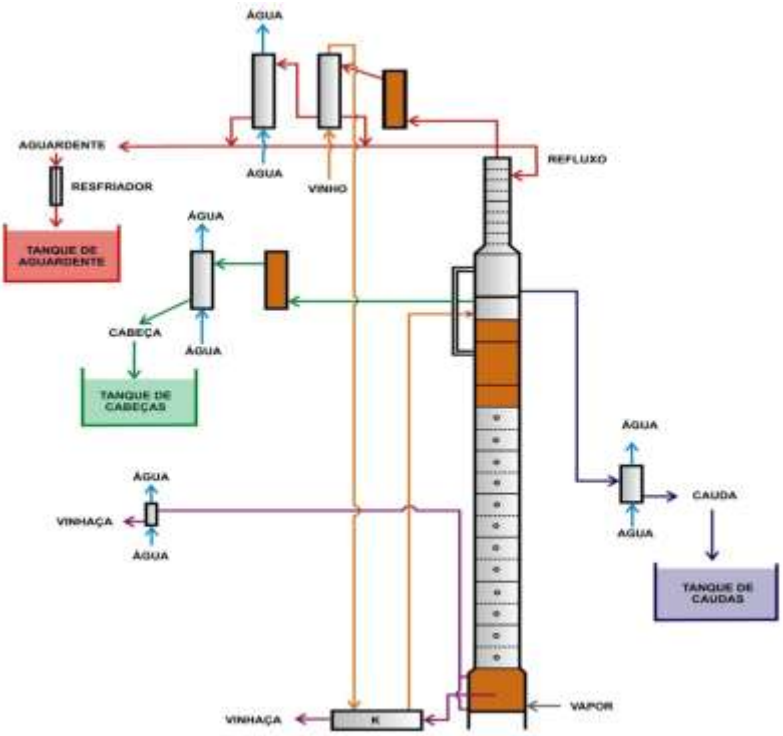


Figura 46 – Esquema da coluna de destilação da destilaria piloto do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição, da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo

5.2.2 Envelhecimento

O destilado foi homogeneizado e distribuído em três barris de cada madeira estudada: amendoim (*Pterogyne nitens Tul)*, jequitibá (*Cariniana estrellensis*), araruva (*Centrolobium tomentosum*), cabreúva (*Mycrocarpus frondosus*), jequitibá rosa (*Cariniana legalis)*, cerejeira (*Amburana cearensis*), pereira (*Platycyamus regnelli*), grápia (*Apuleia leiocarpa*), ipê-roxo (*Tabebuia heptaphylla*) e carvalho europeu *(Quercus petraea)*. O restante foi armazenado em tonel de madeira de amendoim de 50 m^3 durante o período de envelhecimento das aguardentes, sendo considerada a aguardente controle deste estudo.

Os barris foram construídos em forma de tronco de cone: diâmetro interno da base de 66 cm, altura útil de 86 cm e diâmetro interno da tampa de 54 cm. Estas dimensões resultam em um volume médio dos tonéis de 245 litros. Os barris não foram submetidos a nenhum processo de queima interna após sua modelagem. Previamente ao experimento, os tonéis foram lavados com vapor de água, com água quente e com água fria, enchidos com aguardente e assim mantidos por 24 meses. Em seguida, foram esvaziados e lavados com água fria, estando,

assim, prontos para o este estudo. O destilado alcoólico simples (61% de álcool em volume) foi envelhecido nos barris das diferentes madeiras por 36 meses, em triplicata, sob temperatura ambiente (22 ± 5 °C), umidade relativa de 55 ± 10°C e protegido de vibrações. Após o período de envelhecimento, os barris foram esvaziados e o grau alcoólico foi ajustado para 41% v/v.

5.2.3 Análises de acidez volátil, cor, compostos fenólicos totais e glicerol

As metodologias e acidez volátil (em ácido acético) e teor alcoólico foram realizadas segundo Brasil (2005).

A intensidade de cor das aguardentes foi determinada em espectrofotômetro Spekol 1300, mediante leitura de transmitância a 420nm. Compostos fenólicos totais foram analisados por espectrofotometria em λ 765nm, após reação com o reagente de Folin-Ciocalteau (AMERINE; OUGH, 1980). O ácido gálico foi utilizado como padrão para a construção da curva analítica 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: $y = -8453x + 1,6831$ com $r^2 = 0,9995$.

As aguardentes envelhecidas foram submetidas à análise de glicerol segundo Amerine e Ough (1980). 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 analítica. A equação da reta obtida foi: $y = -44,271x + 88,651$, com $r^2 = 0,9993$.

5.2.4 Análises de compostos voláteis por cromatografia em fase gasosa com detector de indução de chamas (GC-FID)

Os padrões empregados foram acetaldeído, acetato de etila, metanol, 1-propanol, isobutanol e iso-amílico (Merck – Darmstadt, Germany), 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/100mL de álcool anidro: acetaldeído (5 a 25), acetato de etila (5 a 150), metanol (1 a 10), 1-propanol (30 a 150), iso-butanol (2 a 20) e álcool isoamílico (50 a 300) em meio hidroalcoólico (etanol 40% v/v), procurando-se reproduzir as condições da matriz analisada. Utilizou-se a

regressão linear, plotando-se a relação área dos picos dos padrões/área do padrão interno versus concentração. Os coeficientes de correlação foram sempre bem próximos à unidade. As amostras e padrões foram previamente filtrados em filtros Millex – HV (Millipore) com membrana de PVDF (Fluoreto de Polivinilideno) de 13 mm de diâmetro e 0,45 µm de poro e injetados diretamente no cromatógrafo, em triplicata. Cada solução padrão foi inicialmente injetada de forma isolada, para identificação do tempo de retenção de cada composto.

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 manual com divisão de fluxo (split) de 1:25 com um volume de injeção de 1,0 µL da amostra, em triplicata. O fluxo do gás de arraste na coluna (H2) foi de 1,5 mL min-1 com fluxo total de 42 mL min-1 e pressão de 252,3 KPa. A programação da rampa de temperatura da coluna foi: 40 °C (isoterma de 4 min), aumento até 120 ºC a uma taxa de 20 ºC min-1 (isoterma de 1 min) e aumento a 30°C min-1 até 180°C (isoterma de 4 min) (Brasil, 2005).

5.2.5 Análise dos congêneres de maturação por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

Os padrões empregados nesta análise foram 5-hidroximetilfurfural e furfural, 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 como solvente da fase móvel foi proveniente de sistema de ultrapurificação Milli-Q. 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, com concentrações de 1000mg.L-1. A preparação das curvas analíticas foi feita com a diluição das soluções estoque.

As curvas analíticas foram preparadas contendo pontos concentrações de 2,5 a 30 mg/L. 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 15). 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 40ºC (BORTOLETTO; ALCARDE, 2013).

Tabela 15 – Condições cromatográficas utilizadas em cromatografia líquida de alta eficiência

Tempo (min)	Solvente A	Solvente B	Fluxo Total (mL/min)	Comprimento de onda (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

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) 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 16.

Tabela 16 – Tempo de retenção, (TR), Limite de Detecção (LD), e Limite de Quantificação (LQ) de congêneres voláteis e de maturação, e coeficientes de correlação (a, b, r2) das curvas analítica em solução alcoólica (40% v.v-1)

Compostos	TR (min)	LD (mg/100mL EA)	LQ (mg/100mL EA)	a	b	r^2
Acetaldeído	1,61	0,080	0,266	0,8096	-0,0652	0,9984
Acetato de etila	2,73	0,044	0,144	0,0372	0,0905	0,9936
Metanol	2,94	0,159	0,534	0,7847	0,0486	0,9652
Propanol	5,75	0,054	0,176	0,2317	0,0099	0,9991
Isobutanol	6,54	0,029	0,098	0,0206	0,0037	0,9995
Álcool isoamílico	8,04	0,015	0,044	0,1766	0,0145	0,9991
Ácido gálico	6,37	0,032	0,098	1821,48	55,92	0,9906
5-HMF	11,91	0,015	0,049	6071,74	89,23	0,9972
Furfural	14,09	0,012	0,041	5780,22	1032,35	0,9972
Ácido vanílico	24,01	0,051	0,171	1260,59	258,17	0,998
Ácido siríngico	26,59	0,027	0,090	2429,59	-104,75	0,9984
Vanilina	27,07	0,022	0,073	3108,58	-87,67	0,9992
Siringaldeído	29,15	0,051	0,171	1080,26	342,27	0,9936
Coniferaldeído	34,78	0,020	0,068	4545,65	148,97	0,9976
Sinapaldeído	35,84	0,029	0,098	3218,26	102,24	0,9931

EA: etanol anidro

5.2.6 Análise estatística dos resultados

Os resultados foram analisados estatisticamente por análise de variância (ANOVA) e Testes de Tukey. Todas as análises estatísticas foram realizadas pelo programa SAS (STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM, 1996).

5.3 Resultados e Discussão

Todas as aguardentes envelhecidas apresentaram maior coloração que a aguardente controle. Apenas cinco madeiras ofereceram coloração mais intensa que o valor relacionado à média das aguardentes envelhecidas, sendo estas, carvalho, cabreúva, pereira, ipê-roxo e grápia. A coloração mais intensa foi observada na aguardente envelhecida em barris de madeira de grápia. Por outro lado, as aguardentes que estagiaram em barris de madeiras amendoim, jequitibá e araruva apresentaram valores próximos ao controle, indicando baixa extração de compostos de cor (Tabela 17).

Tabela 17 – Teor alcoólico, intensidade de cor e compostos fenólicos totais das aguardentes envelhecidas nas diferentes madeiras

Amostras	Cor (%T a 420 nm)	Compostos fenólicos totais (mg/L)
Controle	94,8a ± 1,12	0,26d ± 0,05
Amendoim	92,0a ± 0,92	1,37c ± 0,11
Araruva	89,0a ± 1,16	2,17c ± 0,15
Cabreúva	62,4b ± 0,28	3,56b ± 0,25
Cerejeira	74,6b ± 0,74	5,49a ± 0,38
Carvalho	63,5b ± 0,69	4,87a ± 0,21
Grápia	39,7c ± 0,56	4,85a ± 0,18
Ipê roxo	63,4b ± 0,72	2,08c ± 0,50
Jequitibá	90,7a ± 1,03	0,70d ± 0,02
Jequitibá rosa	79,6b ± 0,36	1,94c ± 0,23
Pereira	60,9b ± 0,19	1,65c ± 0,12
Média	73,7 ± 1,17	2,63 ± 0,04

As aguardentes que apresentaram as maiores concentrações de compostos fenólicos totais foram as envelhecidas em madeira de cerejeira, carvalho e grápia. Além destas, somente a aguardente envelhecida em cabreúva apresentou concentração acima da média. Não foi observada correlação entre os valores de cor e de compostos fenólicos totais, visto que a aguardente envelhecida em cerejeira apresentou alta concentração em fenólicos totais e cor próxima às médias. As aguardentes que estagiaram em barris de pereira e ipê-roxo apresentaram coloração intensa e baixa concentração de fenólicos totais. A amostra controle apresentou os menores valores de cor e de compostos fenólicos totais (Tabela 17). Os resultados corroboram com os obtidos por Alcarde, Souza e Belluco (2010), quando compararam o perfil de compostos voláteis de aguardentes envelhecidas em barris de diferentes madeiras nacionais.

A viscosidade ou oleosidade do destilado é modificada notadamente com o envelhecimento. Maiores concentrações de compostos fenólicos, açúcares, taninos hidrolisáveis, glicerol, ácidos graxos e ésteres possibilitam o aumento da densidade do líquido e a sensação correspondente é agradável ao consumidor e participa da caracterização aos atributos de aveludado (PIGGOTT; SHARP; DUNCAN, 1989). O glicerol é protagonista no aumento da viscosidade da bebida. Elevadas concentrações podem indicar longo tempo de envelhecimento em barril de madeira e contribuem para a qualidade sensorial da bebida. As concentrações de glicerol mostraram diferenças com relação à presença deste composto nas aguardentes (Tabela 18).

Tabela 18 – Concentração de glicerol (mg/L) nas cachaças envelhecidas

Madeira	Concentração de glicerol
Controle	1,47d ± 0,02
Amendoim	15,79b ± 0,04
Araruva	22,99a ± 0,29
Cabreúva	16,20b ± 0,49
Cerejeira	11,51c ± 0,05
Carvalho	21,94a± 0,55
Grápia	10,79c ± 0,05
Ipê roxo	17,35b ± 0,53
Jequitibá	12,50b ± 0,05
Jequitibá rosa	15,16b ± 1,56
Pereira	13,11b ± 0,93

A análise estatística demonstrou que as aguardentes envelhecidas em madeira de carvalho e araruva apresentaram as maiores concentrações de glicerol quando comparado com as demais aguardentes. Madeiras de amendoim, jequitibá, cabreúva, jequitibá rosa, pereira e ipê roxo apresentaram médio potencial de extração do glicerol. Cerejeira e grápia ofereceram as menores concentrações deste composto para as aguardentes.

Garcia et al., (2015) compararam teores de glicerol em aguardente envelhecida e não envelhecida e as concentrações obtidas em aguardentes envelhecidas foram 10 vezes superiores às encontradas nas não envelhecidas (1,75 e 17,5mg/L). Outro estudo (Gervasio et al., 2002), avaliou as concentrações de glicerol em cachaça e bagaceira, e observou teores de 36,3 a 2150mg/L em cachaças e de 44 a 88mg/L em bagaceira. As concentrações de glicerol encontradas em aguardentes envelhecidas em barris novos de carvalho francês e americano (capítulo 3) por 12 meses variaram entre 43,69 a 45,65mg/L e em 24 meses alcançaram concentrações entre 64,83 a 70,74mg/L. Essas faixas podem indicar que barris novos possuem maior capacidade de extração do glicerol pela aguardente, e consequentemente, denotam maior aspecto sensorial característico de envelhecimento na bebida.

Durante a maturação de bebidas destiladas normalmente ocorre a diminuição do pH e das concentrações de cobre, álcool metílico e etílico, enquanto se observam aumentos da acidez, da coloração e das concentrações de ésteres, aldeídos, furfural, álcoois superiores, coeficiente de congêneres e compostos fenólicos (PARAZZI et al., 2008).

Em relação aos congêneres voláteis todas as aguardentes apresentaram concentrações dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira para aguardente de

cana (BRASIL, 2005a), em relação a aldeídos, ésteres, metanol, álcoois superiores, acidez volátil, furfural e coeficiente de congêneres (Tabela 19).

Tabela 19 – Composição (mg /100 mL de EA) de congêneres voláteis das cachaças envelhecidas nas diferentes madeiras

Madeira	Acetaldeído	Acetato de etila	Metanol	Propanol	Isobutanol	Álcool isoamílico	Álcoois superiores	Acidez volátil	Furfural + HMF[b]	Congêneres totais[c]
Controle	10,31±0,55	15,51±0,22	7,43±0,19	51,56±2,45	55,12±1,91	164,43±21,8	271,11±23,5	60,95±1,96	0,59±0,02	358,47±5,82
Amendoim	12,04±0,47	18,15±0,41	7,52±0,11	59,90±2,91	50,90±2,54	161,23±12,6	272,02±21,6	143,70±3,21	0,34±0,03	446,25±5,91
Araruva	9,50±0,51	40,00±0,58	7,59±0,15	55,80±2,16	38,41±1,83	120,90±18,8	215,11±19,5	143,97±1,44	0,68±0,01	409,26±5,57
Cabreúva	10,30±0,58	21,81±0,66	8,82±0,21	48,48±3,85	47,09±0,94	155,22±19,5	250,79±21,4	93,26±1,51	1,40±0,02	377,56±6,17
Cerejeira	8,73±0,32	15,59±0,13	6,98±0,09	50,07±4,21	54,37±2,73	161,41±19,8	265,85±16,9	70,92±1,95	0,16±0,04	361,25±7,21
Carvalho	13,38±0,64	32,72±0,47	9,30±0,17	50,81±2,73	45,98±2,65	140,69±15,4	237,48±25,7	120,31±3,17	1,70±0,01	405,59±6,92
Grápia	11,24±0,59	36,77±0,53	8,54±0,27	45,73±2,92	26,66±2,52	118,56±22,6	190,96±22,5	85,73±1,94	0,64±0,02	325,34±5,16
Ipê roxo	11,55±0,51	20,18±0,51	7,76±0,25	49,16±4,19	47,07±1,34	148,31±18,5	244,54±21,4	80,26±0,92	0,87±0,02	357,40±8,25
Jequitibá	10,14±0,88	19,39±0,75	8,00±0,10	52,31±6,01	55,59±1,73	184,56±16,3	292,45±29,4	117,16±1,33	1,06±0,05	440,20±6,35
Jequitibá rosa	9,42±0,47	17,60±0,63	8,25±0,26	52,21±2,05	67,51±2,93	202,73±23,6	322,45±21,4	62,42±1,49	0,72±0,05	412,61±5,27
Pereira	10,34±0,29	18,23±0,15	7,98±0,34	50,19±3,72	50,53±2,75	164,17±17,0	264,88±25,5	70,83±1,85	0,64±0,03	364,92±7,93
Média	10,63	23,27	8,02	51,47	49,02	156,56	257,06	95,41	0,80	387,17
Legislação[d]	max 30	max 200	max 20	–	–	–	max 360	max 150	max 5	200–650

[a]propanol + isobutanol + álcool isoamílico. [b]HMF: hidroximetilfurfural [c]Soma de aldeídos, ésteres, álcoois superiores, acidez volátil, furfural e 5HMF [d]Fonte: Brasil, 2005[a].

A aguardente envelhecida em carvalho apresentou a maior concentração de aldeídos. 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. O equilíbrio entre aldeídos livres, hemi-acetal e acetal da bebida é influenciado pelo pH e pela concentração de álcool etílico (PIGGOTT; CONNER, 2003), assim como pelo tipo de madeira utilizada para fabricação do tonel (MIRANDA et al., 2008).

A formação de ésteres ocorre durante a fermentação e também durante o envelhecimento da aguardente, principalmente devido às reações de esterificação entre os álcoois e os ácidos da bebida (MASSON et al., 2007). O etanol pode reagir com ácidos derivados do ácido pirúvico, tais como o ácido lático e o acético e também com os demais ácidos orgânicos: butírico, capróico, cáprico e láurico. O acetato de etila é geralmente o éster predominante em aguardente, correspondendo a cerca de 80% do total de ésteres da bebida. É oriundo da esterificação entre etanol e ácido acético e sua quantidade depende da abundância relativa dos álcoois correspondentes e dos radicais acetil-coA envolvidos no metabolismo das leveduras, sendo formado com o decorrer do período de maturação (JANZANTI, 2004).

As aguardentes envelhecidas em araruva, grápia e carvalho apresentaram as maiores concentrações de ésteres. A aguardente controle apresentou a menor concentração de ésteres, provavelmente devido à menor superfície de contato para interação da bebida com a madeira do tonel de 50 m^3 em que foi armazenada.

A presença de metanol em destilados é indesejável devido à sua toxicidade. O metanol é resultante da degradação da pectina, que é um polissacarídeo formado pela associação de diversas moléculas de ácido galacturônico, as quais apresentam metanol na sua estrutura (CARDOSO, 2013). Durante o processo de fermentação do mosto, o metanol é liberado por meio da hidrólise das moléculas do ácido galacturônico (MASSON et al., 2007). Na aguardente de cana o metanol é formado principalmente a partir do bagacilho, fibra rica em pectina, quando não separado do caldo por filtração (BOGUSZ JUNIOR et al., 2006). As aguardentes apresentaram uma média de 8,13mg de álcool metílico por 100mL de etanol anidro - EA, com pouca variação entre as diferentes madeiras, representando um valor inferior ao limite permitido pela legislação brasileira, 20mg/100mL de EA (BRASIL, 2005). Normalmente o teor de álcool metílico em destilados de cana-de-açúcar é baixo devido ao

conteúdo de pectina na cana-de-açúcar ser relativamente baixo quando comparado ao de outras matérias-primas empregadas para a produção de bebidas destiladas.

Os álcoois superiores se referem à soma dos valores dos álcoois isobutílico, propílico e isoamílicos (BRASIL, 2005). A aguardente envelhecida em barris de jequitibá rosa apresentou a maior concentração de álcoois superiores, seguida pelas maturadas em jequitibá e em amendoim. A aguardente envelhecida em grápia apresentou a menor concentração de álcoois superiores. Os álcoois superiores caracterizam-se por conter mais que dois átomos de carbono e resultam do metabolismo de nutrientes nitrogenados pelas leveduras, sendo também influenciado pela temperatura da fermentação e pelo processo e tipo de equipamento utilizado para a destilação (LÉAUTÉ, 1990). De acordo com Cardoso (2013) 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.

A acidez volátil da aguardente aumenta progressivamente durante o envelhecimento (CARDELLO; FARIA, 1997; MIRANDA et al., 2008). Um dos fatores que determina uma acidez elevada na bebida é a oxidação do etanol, contribuindo para a formação de acetaldeído e, posteriormente, ácido acético. As aguardentes envelhecidas nos tonéis das madeiras araruva e amendoim apresentaram-se mais ácidas que as demais, atingindo 143mg ácido acético/100mL de EA. A porosidade destas madeiras, decorrente da estrutura natural dos arranjos dos canais fibrosos, pode ter permitido uma maior oxidação da bebida e, consequente, o aumento da acidez volátil.

As aguardentes armazenadas em barris de carvalho apresentaram acidez de 120mg ácido acético/100 mL de EA. De acordo com Guymon e Crowell (1968), a acidez em destilados envelhecidos em barris de carvalho deve-se também ao extrato oriundo da madeira, que apresenta quantidades consideráveis de ácidos fenólicos (ácido gálico, tanínico, ferúlico, siríngico e vanílico). A partir da soma dos valores de ácido siríngico, ácido vanílico e ácido gálico obtidos de cada tratamento, verifica-se que as aguardentes envelhecidas em barris de carvalho apresentaram valores mais elevados que as demais, o que justifica a acidez gerada particularmente por esta madeira.

O total de congêneres voláteis das aguardentes envelhecidas resulta da soma dos valores de aldeídos, ésteres, álcoois superiores, acidez, furfural e 5-hidroximetilfurfural, sendo estabelecido de 200 a 650mg/100mL de EA pela legislação brasileira (BRASIL, 2005). Todas as aguardentes analisadas apresentaram valores dentro dos limites, sendo que o envelhecimento em barris de madeira amendoim e jequitibá proporcionaram as maiores

concentrações do total de congêneres voláteis. As altas concentrações de acidez volátil e a soma de álcoois superiores dessas aguardentes foram responsáveis pelo aumento da soma de congêneres.

As aguardentes envelhecidas em barris de cerejeira, cabreúva, pereira, ipê-roxo e grápia apresentaram soma dos congêneres voláteis abaixo da média das demais. O valor encontrado por Miranda et al (2006) para aguardente envelhecida em tonel de carvalho foi de 583,02mg de congêneres por 100ml de EA. Alcarde et al., (2010) compararam aguardentes envelhecidas em diferentes madeiras e obtiveram o maior coeficiente de congêneres (373,84 mg/100ml EA) para aguardente maturada em grápia e o menor (298,07 mg/100ml EA) para a aguardente envelhecida em cabreúva. Miranda et al., (2008) analisaram compostos voláteis de 94 cachaças comerciais e o valor médio encontrado para a soma de congêneres foi de 400,46mg/100ml EA. Parazzi et al., (2008) estudaram os compostos químicos de aguardente envelhecida em tonéis de carvalho durante 36 meses de armazenamento, tendo observado que a soma dos congêneres voláteis aumentou ao longo do tempo.

Os congêneres de maturação são compostos fenólicos de baixo peso molecular, também denominados marcadores de envelhecimento (AQUINO et al., 2006). Esses compostos contribuem para a caracterização da bebida envelhecida e são derivados da estrutura molecular da madeira. A madeira possui heterogeneidade na estrutura natural do seu tronco (BARRERA, 2007). A zona mais antiga se situa ao centro do tronco e, à medida que se aproxima da casca, encontram-se as zonas mais jovens. Portanto, a madeira é um sistema complexo, constituída principalmente por celulose (45%), hemicelulose (20%) e lignina (25%), e também por constituintes secundários. Estes diferentes polímeros não interagem da mesma forma com o destilado (MASSON et al., 1995).

O aquecimento aplicado às aduelas agrega características importantes a serem consideradas no envelhecimento de bebidas. Esse tratamento térmico é necessário para dar forma às aduelas na confecção dos barris bem como para modificar as estruturas moleculares da madeira, possibilitando uma melhor extração de compostos pelo destilado durante seu envelhecimento. Esse processo causa a degradação de polímeros, como polissacarídeos e polifenóis, permitindo o surgimento de novas substâncias aromáticas, que conferem sabor diferenciado ao produto (LEÃO, 2006). Além disso, o nível de degradação térmica influencia as características físicas da madeira, aumenta a porosidade e a superfície, e também suas características químicas, a partir da degradação térmica dos compostos, os quais se tornam mais extraíveis. O destilado em interação com a madeira tem suas características

organolépticas transformadas, aumentando sua complexidade aromática (CHATONNET; BOIDRON, 1989).

O furfural pode ser formado pela pirogenação da matéria orgânica durante o processo de destilação em alambiques (MASSON et al., 2007) e contribui para o sabor ardente da bebida (ASQUIERI; SILVA; CANDIDO, 2009). A partir do aquecimento das aduelas para a confecção do barril, a hemicelulose gera produtos de caramelização, provenientes da quebra das moléculas de açúcar por desidratação e reação de Maillard (BROIDRON; CHATONNET; PONS, 1988; CHATONNET; BOIDRON, 1989), desenvolvendo compostos relevantes para a composição do bouquêt aromático e da cor característica do destilado. Segundo Cardoso (2013), as pentoses formam furfural como principal produto de degradação, já as hexoses formam 5-hidroximetilfurfural (HMF) e outros compostos como 2-hidroxiacetilfurano e maltol. A fragmentação da cadeia de carbono destes produtos primários da desidratação forma outros compostos, tais como ácido levulínico, ácido fórmico, acetol, acetoína e diacetilo e os ácidos lático, pirúvico e acético.

A lignina é o principal constituinte da madeira que age sobre as bebidas destiladas durante o processo de maturação. A degradação térmica desta macromolécula ocorre durante a queima das aduelas dos barris e a partir da queima final ou "*bousinage*", cuja intensidade é regulada por parâmetros de tempo e temperatura da chama no interior do barril. Esses processos contribuem para a extração de compostos monoméricos contidos na madeira, seguida da geração de ácidos e aldeídos aromáticos mediante etanólise da lignina em meio ácido. Outros mecanismos que promovem a transformação destes compostos ocorrem mediante reações de oxidação e hidrólise das ligações éster da lignina, e contribuem para a formação de aldeídos, os quais, ao serem oxidados, originam seus ácidos correspondentes. A presença de oxigênio é permitida pela porosidade da madeira e pela formação do headspace entre a bebida e o barril (CONNER; PATERSON; PIGGOTT, 2003).

A lignina é composta por uma estrutura de dois blocos, o guaiacil e siringil (MASSON; PUECH; MOUTOUNET, 1996) e estes originam em bebidas maturadas dois diferentes grupos de compostos, sendo um deles o coniferaldeído, a vanilina e o ácido vanílico, originados da estrutura guaiacil, e o sinapaldeído, o siringaldeído e o ácido siríngico, originados da estrutura siringil. Os mecanismos que envolvem a extração de congêneres de envelhecimento a partir da lignina são propostos em duas possíveis vias, uma delas é a simples extração de compostos fenólicos presentes na madeira que são incorporados na bebida; outro é a partir da extração da lignina da madeira mediante ação do etanol, formando um composto etanol-lignina que é posteriormente degradado em compostos fenólicos simples

(PUECH, 1981). Os principais marcadores de envelhecimento são indicados como aldeídos cinâmicos (coniferaldeído e sinapaldeído), aldeídos benzóicos (vanilina e siringaldeído) e ácidos benzóicos (ácidos vanílico e siríngico) (DIAS; MAIA; NELSON, 1998; AYLOTT; MACKENZIE, 2010). Assim, a oxidação do sinapaldeído origina o siringaldeído, o qual, por sua vez, pode ser oxidado a ácido siríngico. A oxidação do coniferaldeído forma a vanilina, a qual pode ser oxidada a ácido vanílico (PUECH; JOURET; GOFFINET, 1985).

A cromatografia líquida permitiu a identificação dos compostos fenólicos de baixo peso molecular que são indicados como congêneres de maturação e marcadores de envelhecimento em bebidas alcoólicas (Tabela 20). Esses compostos derivados das macromoléculas da madeira proporcionam sabor e aroma característicos em bebidas alcoólicas envelhecidas.

Tabela 20 – Composição (mg /100 mL de EA) dos congêneres de maturação das cachaças envelhecidas nas diferentes madeiras

Madeira	Ácido gálico	5-HMF[a]	Furfural	Coniferaldeído	Vanilina	Ácido vanílico	Sinapaldeído	Siringaldeído	Ácido siríngico	Congêneres totais[b]
Controle	< LD[c]	< DL	0,59 ± 0,03	< DL	0,64 ±	1,00 ± 0,01	< DL	< DL	0,51 ± 0,04	2,15
Amendoim	< LD	< LD	0,34 ± 0,02	< LD	1,34 ±	1,13 ± 0,05	< LD	< LD	1,40 ± 0,02	3,87
Araruva	< LD	< LD	0,68 ± 0,02	0,34 ± 0,02	1,54 ±	1,91 ± 0,04	< LD	0,75 ± 0,01	1,95 ± 0,01	6,47
Cabreúva	< LD	0,21 ± 0,00	1,19 ± 0,00	< LD	1,04 ±	0,92 ± 0,03	< LD	3,56 ± 0,02	3,39 ± 0,59	8,91
Cerejeira	< LD	< LD	0,16 ± 0,02	0,27 ± 0,07	0,87 ±	6,19 ± 0,21	5,91 ± 0,31	< LD	0,90 ± 0,08	14,15
Carvalho	8,32 ± 0,07	0,26 ± 0,02	1,44 ± 0,02	0,34 ± 0,01	2,21 ±	2,05 ± 0,08	1,06 ± 0,19	11,26 ± 0,11	4,70 ± 0,21	21,63
Grápia	< LD	0,14 ± 0,00	0,48 ± 0,00	0,20 ± 0,00	0,47 ±	2,33 ± 0,11	< LD	3,00 ± 0,64	1,34 ±	7,34
Ipê roxo	< LD	< LD	0,87 ± 0,00	< LD	0,49 ±	1,30 ± 0,42	< LD	0,54 ± 0,05	0,30 ± 0,18	2,63
Jequitibá	< LD	< LD	1,06 ± 0,02	< LD	1,57 ±	1,56 ± 0,03	< LD	< LD	1,19 ± 0,00	4,32
Jequitibá rosa	0,91 ± 0,05	0,12 ± 0,00	0,59 ± 0,02	0,77 ± 0,01	4,20 ±	3,77 ± 0,02	0,57 ± 0,01	5,39 ± 0,11	2,61 ± 0,12	17,32
Pereira	< LD	< LD	0,64 ± 0,00	< LD	0,61 ±	0,96 ± 0,02	0,30 ± 0,02	< LD	0,90 ± 0,05	2,77
Média	4,62	0,18	0,73	0,38	1,36	2,10	1,96	4,08	1,74	8,32

[a]HMF: hidroximetilfurfural. [b]Soma de coniferaldeído, vanilina, ácido vanílico, sinapaldeído, siringaldeído e ácido siríngico [c]LD: Limite de detecção

A maior concentração da soma dos congêneres de maturação (sinapaldeído, siringaldeído, ácido siríngico, coniferaldeído, vanilina, ácido vanilico, 5-hidroximetilfurfural, furfural e ácido gálico), foi observada na aguardente envelhecida em barris de carvalho. Dentre as madeiras nacionais estudadas, a aguardente envelhecida em jequitibá rosa foi a que apresentou todos os congêneres de maturação em concentrações acima do limite de detecção (LD) e também a maior somatória de congêneres de maturação, seguida da cerejeira, a qual não apresentou apenas o ácido gálico acima do LD.

Furfural, ácido vanílico, vanilina e ácido siríngico foram detectados em todas as aguardentes envelhecidas, inclusive na aguardente controle, a qual, assim como a envelhecida em barris de amendoim, apresentaram exclusivamente estes compostos.

A madeira carvalho cedeu as maiores concentrações de ácido gálico, siringaldeído e ácido siríngico aos destilados. A aguardente envelhecida em jequitibá rosa apresentou a maior concentração de vanilina. A madeira cerejeira foi a que mais aportou ácido vanílico e sinapaldeído para os destilados, tendo apresentado este último composto em quantidade 5 vezes superior à aguardente envelhecida em carvalho, sendo a segunda maior concentração observada. O carvalho, a cabreúva e o jequitibá rosa transferiram as maiores quantidades de ácido siríngico às aguardentes. Neste sentido, pôde-se analisar os compostos predominantes em cada aguardente (Tabela 21).

Tabela 21 – Congêneres de maturação precominantes nas aguardentes envelhecidas por 36 meses em barris de diferentes madeiras

Madeira	Congêneres predominantes	Concentraçao[a]
Carvalho	Ácido gálico	8,32
Jequitibá rosa	Vanilina	4,20
Cerejeira	Ácido vanílico	6,19
Cabreúva	Siringaldeído	3,56
Grápia	Ácido vanílico	2,33
Araruva	Ácido siríngico	1,95
	Ácido vanílico	1,91
Jequitibá	Vanilina	1,57
	Ácido vanílico	1,56
Amendoim	Ácido siríngico	1,40
	Vanilina	1,34

Pereira	Ácido vanílico	0,96
	Ácido siríngico	0,90
Ipê-roxo	Ácido vanílico	1,30

[a] mg/100mL de etanol anidro

A vanilina foi encontrada em maiores concentrações nas aguardentes maturadas em jequitibá rosa e em carvalho. Além da cerejeira, o ácido vanílico também se destacou como composto predominante nas aguardentes maturadas em jequitibá rosa e grápia. O siringaldeído foi composto predominante fornecido pelo carvalho e, dentre as madeiras brasileiras, foi detectado em maior quantidade nas aguardentes em jequitibá rosa e em grápia. O coniferaldeído apareceu em baixas concentrações nas aguardentes, sendo que o jequitibá rosa proporcionou a maior concentração deste composto.

Dias, Maia e Nelson (1998) estudaram a extração de compostos de envelhecimento de cachaças em barris de diferentes madeiras durante 6 meses e também relataram a predominância de ácido vanílico e sinapaldeído em aguardentes envelhecidas em madeira cerejeira, de ácido siríngico e coniferaldeído em ipê, de ácido gálico em jequitibá e de vanilina em cabreúva.

A aguardente envelhecida em carvalho apresentou a maior quantidade dos congêneres de envelhecimento, destacando-se o ácido gálico, o siringaldeído e ácido siríngico. O jequitibá rosa sobressaiu fornecendo maiores concentrações de coniferaldeído e vanilina, e a cerejeira destacou-se pela predominância de ácido vanílico e sinapaldeído. As aguardentes maturadas em madeira amendoim, jequitibá, araruva, pereira e ipê-roxo não se distinguiram por nenhum congênere de maturação.

As madeiras cabreúva e grápia apresentaram médio potencial de fornecimento de congêneres de maturação durante o envelhecimento da cachaça. Delgado, Marques e Almeida (1996), analisando o potencial de envelhecimento de aguardentes em diferentes madeiras nacionais, apontaram as madeiras amendoim, araruva, ipê-roxo, cabreúva e pereira como adequadas para o envelhecimento de destilados por terem apresentado efeitos positivos sobre a qualidade sensorial da bebida.

A madeira nacional que mais se assemelhou ao carvalho europeu para os congêneres de maturação foi a jequitibá rosa, a qual apresentou não somente concentrações acima do limite de detecção para os congêneres de maturação, mas também os maiores valores de vanilina e ácido vanílico. O carvalho destacou-se perante o jequitibá rosa nas

concentrações de siringaldeído e ácido galico. A madeira cerejeira se destacou pelas concentrações de sinapaldeído e ácido vanílico (Figura 47).

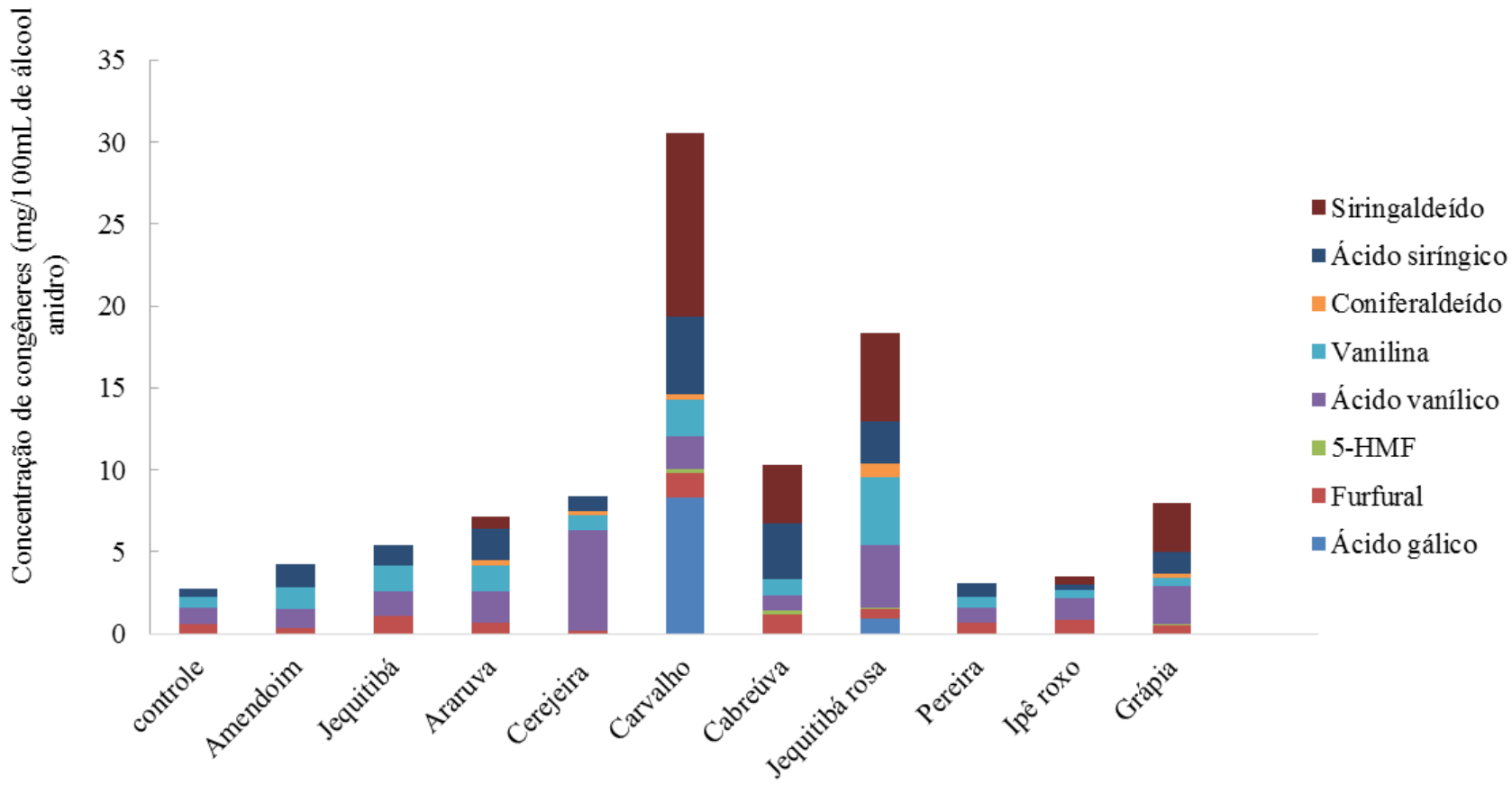


Figura 47 – Composição em congeners de maturação nas aguardentes envelhecidas em diferentes madeiras

5.4 Considerações Finais

O perfil químico das aguardentes envelhecidas identificou que todas as madeiras exerceram influência na qualidade da bebida. Com relação aos congêneres voláteis, as madeiras de araruva, grápia e carvalho promoveram maiores concentrações de ésteres; jequiribá rosa promoveu maiores concentrações de álcoois superiores, enquanto araruva e amendoim promoveram maior acidez. O carvalho forneceu maior complexidade química com relação aos congêneres de maturação. Porém algumas madeiras nacionais destacaram-se e podem ser utilizadas com o objetivo de ampliar e diversificar a bebida. Entre as madeiras brasileiras, o jequitibá rosa apresentou o perfil mais similar ao carvalho, devido às elevadas concentrações de vanilina e ácido vanílico. A cerejeira também destacou-se com concentrações superiores de ácido vanílico e sinapaldeído, assim como na soma total dos congeneres de maturação. As madeiras de grápia e cabreúva apresentaram médio potencial de envelhecimento, pois alguns congêneres estiveram abaixo dos limites de detecção ou em pequenas concentrações na aguardente.

O presente estudo confirma a possibilidade e o sucesso para o envelhecimento de aguardente em barris de madeiras brasileiras. Esta avaliação poderá servir como base para o desenvolvimento da aguardente envelhecida e a realização de "*blends*" que contenham máxima complexidade química e que favoreçam a qualidade da bebida.

Referências

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

AMERINE, M.A.; OUGH, C.S. Methods for analysis of musts and wines. New York: John Wiley, 1980. 341p.

ANJOS, J.P.: CARDOSO, M.G.; SACZK, A.A., ZACARONI, L.M., SANTIAGO, W.D., DÓREA, H.S., & MACHADO, A.M.R. Identificação do carbamato de etila durante o armazenamento da cachaça em tonel de carvalho (*Quercus sp*) e recipiente de vidro. **Química Nova,** São Paulo, v. 34, p. 874-878, 2011.

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

ASQUIERI, E.R.; SILVA, A.G.M.; CÂNDIDO, M.A. Aguardente de jabuticaba obtida da casca e borra da fabricação de fermentado de jabuticaba. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, p. 896-904, 2009.

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.

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.

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**, Paris, v. 22, p. 275-294, 1988.

BRAGA, V.S.A. **A influência da temperatura na condução de dois processos fermentativos para produção de cachaça.** 2006. 91p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

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

CAMPOS, J.O.S.; AQUINO, F.W.B.; NASCIMENTO, R.F.; COSTA, J.G.M.; KEUKELEIRE, D.D.; CASIMIRO, A.R. . 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.

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.

CARDOSO, M.G. 2013. **Produção de aguardente de cana**. 2 ed. Lavras, Ed. UFLA, 340p.

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

CHATONNET, P.; BOIDRON, J.N. Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique – 1ère partie. **Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin**, Bordeaux, v. 23, n. 2, p. 77-78, 1989.

CHATONNET, P.; BOIDRON, J.N. Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique – 1ère partie. **Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin,** Bordeaux, v. 23, n. 2, p. 77-78, 1989.

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.

CONNER, J.L.; PATERSON, A.; PIGGOTT, J. The distribution of lignin breakdown products through new and used cask staves. In: PIGGOTT, J.R.; PATERSON, A. (Ed.) **Distilled beverage flavour:** origin and development. Chichester: Ellis Horwood, 1989. cap. 15, p. 177-184.

DELGADO, A.A.; MARQUES, T.A.; ALMEIDA C.L. Madeiras nacionais para envelhecimento natural de aguardente. **Álcool e Açúcar,** Piracicaba, v. 83, p. 22-27, 1996

DIAS, S.M.B.C. Fatores que influenciam no processo de envelhecimento da cachaça. **Informe Agropecuário**, Campinas, v. 30, p. 32-40, 2009.

DIAS, S.; MAIA, A.; NELSON, D. Efeito de diferentes madeiras sobre a composição da aguardente de cana envelhecida. **Ciência e Tecnologia de Alimentos,** Campinas, v. 18, p. 331-336, 1998.

FARIA, J.B.; CARDELLO, H.M.A.B.; BOSCOLO, M.; ISIQUE, W.D.; ODELLO, L.; FRANCO, D.W. Evaluation of brazilian woods as an alternative to oak for cachacas aging. **European Food Research and Technology**, Heidelberg, v. 218, p. 83-87, 2003.

GARCIA, A.C.; SERAFIM, F.A.T.; KEUKELEIRE, D.D.; FRANCO, D.W. Evaluation of glycerol profiles in sugarcane spirits (Cachaças). **Journal of Brazilian Chemistry Society**, Campinas, v. 26, p. 57-63, 2015.

GERVASIO, A. P. G., BORGES, E. P., ZAGATTO, E. A. G., REIS, B. Potentiometric flow injection determination of glycerol in distilled spirits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Davis, v. 50, p. 74–77, 2002.

GUYMON, J.F.; CROWELL, E.A. Separation of vanillin, syringaldehyde, and other aromatic compounds in the extracts of French and American oak woods by brandy and aqueous alcohol solutions. **Plants Foods for human nutrition**, Unidad Irapuato, v. 16, p. 320–333, 1968.

JANZANTTI, N. S. **Compostos voláteis e qualidade do sabor de cachaça**. 2004. 201p. (Tese Doutorado). Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas-SP, 2004.

LACROIX, J.-P. **Le bois de Tonnellerie de la fôret à la Vigne et au Vin**. Paris: Editions du Gerfaut, 2006.148p.

LEÃO, M.M. **Influência do termotratamento 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**. 2006. 86p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

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

MASSON, G.; GUICHARD, E.; FOURNIER, N.; PUECH, J.-L. Stereoisomers of beta-methyl-gamma-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.

MASSON, G.; PUECH, J. L.; MOUTOUNET, M. Localization of ellagitannins in the wood tissues of pedunculate and sessile oaks. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON POLYPHENOLS, 17.,1995. Palma de Mallorca. Polyphenols, 94. Paris: INRA, 1995. p. 285-286.

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

MIRANDA, M.B.; MARTINS, N.G.S.; BELLUCO, A.E.S.; HORII, J.; ALCARDE, A.R. Chemical profile of aguardente - Brazilian sugar cane alcoholic drink - aged in oak casks. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, p.84-89, Dec. 2008.

MOSEDALE, J.R. Effects of oak wood on the maturation of alcoholic beverages with particular reference to whiskey. **Forestry,** Grosvenor Lane, v. 68, n. 3, p. 203-230, 1995.

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

MOSEDALE, J.R.; PUECH, J.L.; FEUILLAT, F. The influence on wine flavor of the oak species and natural variation of heartwood components. **American Journal of Enology and Viticulture,** Davis, v. 50, n. 4, p. 503-512, 1999.

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

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

PIGGOTT, J.R.; CONNER, J M. Whiskies. In: LEA, A.G.H.; PIGGOTT, J. R. **Fermented beverage production;** New York: Klumer Academic/Plenum Publishers, 2003. v. 1, cap. 11, p. 239-262.

PIGGOTT, J. R.; SHARP, R.; DUNCAN, R.E.B. **The Science and thecnology of whiskies.** PIGGOTT, J.R. (Ed.). Longman Scientific & Techinical. 1989. p. 235-293; p. 410,

PUECH, J.L. Extraction and evolution of lignin products in armagnac matured in oak. **American Journal of Enology and Viticulture,** Davis, v. 32, n. 2, p. 111-114, 1981.

PUECH, J. L.; JOURET, C.; GOFFINET, B. Évolution des composés phénoliques du bois de chêne au cours du vieillissement de l'armagnac. **Sciences des Aliments,** Cachan, v. 5, n. 3, p. 379-391, 1985.

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.

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM - SAS. Sas/Qc software: usage and reference. 2nd ed. Cary, 1996.

TOLEDO, J.F.A.; FARIA, J.B. Teores de dimetil sulfeto estimados pelo método Níquel-Raney e aceitabilidade de amostras de cachaça. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v.15, n.1, p.51-54, 2004.

6 RODA SENSORIAL PARA DETERMINAÇÃO DE PERFIL RÁPIDO EM AGUARDENTES ENVELHECIDAS

Resumo

O objetivo deste capítulo foi desenvolver uma roda sensorial como instrumento para determinação de perfil descritivo rápido em cachaça e aguardente de cana. Foram utilizados termos provenientes de 15 estudos em análise descritiva de amostras das bebidas. Um painel de 16 especialistas auxiliou na discussão, seleção e agrupamento dos termos semelhantes. Foram acrescentados termos frequentes em aguardente e que não tinham sido citados em literatura. A roda sensorial foi construída contendo 50 descritores finais para aspectos: visual, aromas, gostos e sensações. O uso da roda é destinado tanto para provadores experientes em análise sensorial, como para formar novos degustadores e avaliadores da qualidade da bebida. Seu objetivo é ativar a memória sensorial e fornecer termos descritivos padronizados e organizados. Com uso dos termos da roda, foram descritos os perfis de aguardentes envelhecidas em barris novos de carvalho francês e americano com diferentes intensidades de queima da madeira. A análise das aguardentes mostrou diferenças estatísticas nos descritores “cor amarela”, “aroma de especiarias”, “aroma doce”, “aveludado”, apimentado” e “retrogosto amadeirado”, estes foram mais intensos para a aguardente envelhecida em barris de carvalho francês com queima forte. Os descritores não permitiram diferenciar as aguardentes envelhecidas em barris de carvalho americano e francês com a mesma intensidade de queima.

Palavras-chave: Cachaça; Roda sensorial; Compostos de aroma; Composição química

Abstract

The aim of this chapter is to develop a sensory wheel as a tool for determining Flash Profile in Cachaça and sugarcane spirit. Terms were used from 15 studies beverage descriptive analysis of the samples. A panel of 16 experts assisted in the discussion, selection and grouping of similar terms. Frequent terms were added in Cachaça and that had not been mentioned in literature. Sensory wheel was constructed containing 50 final descriptors for aspects: visual, smells, tastes and sensations. The use of the wheel is intended for both experienced tasters in sensory analysis as to form new tasters and spirit quality evaluators. The objective of the sensory wheel is to activate the sensory memory and provide standardized and organized descriptive terms. With use of the terms of the wheel, the profiles of Cachaças aged in new French and American oak barrels with different wood burning intensity were reported. The analysis of spirits showed statistical differences in the descriptors "yellow", "spice aroma", "sweet scent", "velvety" “spicy" and “aftertaste woody". These were more intense for aged spirit in barrels of French oak with heavy toast. The descriptors did not vary between Cachaças aged in American oak barrels and French with the same toast intensity.

Keywords: Cachaça; Sensory wheel; Aromatic compounds; Chemical composition

6.1 Introdução

A cachaça ou aguardente de cana é a bebida destilada mais consumida no Brasil e a quarta no mundo, ficando atrás apenas da vodka, do soju e do baijiu. Estima-se existir no país 40 mil produtores e mais de 4 mil marcas de aguardentes. O faturamento aproximado do setor é de US$ 6 bilhões ao ano, gerando cerca de 600 mil empregos diretos e indiretos (INSTITUTO BRASILEIRO DA CACHAÇA - IBRAC, 2014). Em 2012 foram produzidos aproximadamente 1,7 bilhão de litros de aguardente no Brasil. No entanto, menos de 1% desta produção foi exportada. Um dos motivos que desfavorece as exportações de aguardente é a falta de qualidade química e consistência sensorial da bebida (BORTOLETTO; ALCARDE, 2015).

A aguardente é constituída principalmente de etanol e água, entretanto outros compostos secundários tais como álcoois, ésteres, ácidos graxos, aldeídos e outros, estão presentes em pequenas quantidades e são responsáveis pelas características sensoriais da bebida (JANZANTTI, 2004).

Testes sensoriais são importantes ferramentas na indústria de alimentos e bebidas, pois representam medida multidimensional do produto, com importantes vantagens, como a capacidade de identificar a presença ou ausência de diferenças perceptíveis, descrever características sensoriais importantes de forma rápida, detectar particularidades que não podem ser detectadas por procedimentos analíticos e avaliar a aceitação de produtos (MUNÕZ; CIVILLE; CARR, 1992).

A avaliação sensorial da aguardente é de grande importância para definir sua qualidade. A harmonia entre os componentes da bebida cria o suave, agradável e característico conjunto de aroma e sabor do destilado (ALCARDE, 2014). Segundo Pinheiro (2010), é necessário que o controle de qualidade da aguardente seja mantido durante todo o processo produtivo das bebidas, tanto seja numa grande indústria como num pequeno alambique. A identidade da aguardente depende tanto de características físico-químicas, como sensoriais. Esses parâmetros permitem a distinção entre produtos mediante quatro aspectos básicos: matéria-prima, características do produto final e seu perfil sensorial.

O perfil sensorial da aguardente é melhorado pelo envelhecimento, que é geralmente procedido em recipientes de madeira apropriados, onde reside por um período de tempo a fim de melhorar sua qualidade sensorial (CARVALHO, 2006).

A literatura internacional em whiskies, cognacs e brandies aponta compostos característicos do envelhecimento como principais responsáveis pelos descritores sensoriais em bebidas. Ácido gálico, 5-hidroximetilfurfural, furfural, ácido vanílico, ácido siríngico,

vanilina, siringaldeído, coniferaldeído, sinapaldeído e cumarina são compostos fenólicos de baixo peso molecular extraídos da madeira mediante mecanismos de degradação da celulose, hemicelulose e da lignina (NISHIMURA; MATSUYAMA, 1989; CONNER; PATERSON; PIGGOTT, 1989; PIGGOTT; CONNER, 2003; SINGLETON, 1995; MOSEDALE; PUECH, 1998).

Diferentes estudos identificaram que o envelhecimento em barris de madeira promove o aumento da aceitação e mudanças favoráveis no perfil da aguardente não envelhecida (CARDELLO; FARIA, 1997, 2005; FARIA et al., 2003; ODELLO et al., 2009). A aguardente envelhecida apresenta aspecto, cheiro, cor, gosto e sabor de melhor qualidade, porém é imprescindível a boa qualidade sensorial antes do envelhecimento. Uma aguardente de baixa qualidade continuará ruim após o envelhecimento. Segundo Cardelo e Faria (2005), o aumento do tempo de envelhecimento da aguardente em tonel de carvalho promoveu a diminuição significativa do sabor agressivo e alcoólico, com simultâneo aumento do gosto doce e de madeira.

De acordo com a legislação brasileira (BRASIL, 2005), aguardente de cana ou cachaça envelhecida refere-se à bebida que contiver, no mínimo, 50% de aguardente de cana envelhecida em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 litros, por um período não inferior a um ano. Aguardente de cana ou cachaça premium é o destilado 100% envelhecido em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 litros, por um período mínimo de um ano. Aguardente de cana ou cachaça extra-premium é aquela 100% envelhecida em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 litros, por um período mínimo de três anos.

A legislação não especifica as madeiras indicadas para o envelhecimento. Porém, o carvalho é tradicionalmente mais utilizado no mundo para o envelhecimento de destilados, inclusive da aguardente. A utilização de outras madeiras pode ser uma alternativa economicamente viável, além de atribuir variações sensoriais para o destilado. No Brasil, algumas madeiras nacionais são utilizadas para envelhecer aguardente devido sua fácil obtenção e transferência de compostos característicos das espécies, que permitem diversificar a bebida (DIAS; MAIA; NELSON, 1998).

O uso de madeiras brasileiras tem sido cada vez mais difundido e estudado. Algumas espécies normalmente utilizadas são amendoim (*Pterogyne nitens Tul*), jequitibá (*Cariniana estrellensis*), araruva (*Centrolobium tomentosum),* cabreúva ou bálsamo (*Mycrocarpus frondosus*), jequitibá rosa (*Cariniana legalis*), cerejeira ou amburana (*Amburana cearensis*), pereira (*Platycyamus regnelli*), grápia (*Apuleia leiocarpa*), ipê-roxo

(*Tabebuia heptaphylla*), castanheira (*Bertholletia excelsa*), freijó (*Cordia goeldiana*), canela sassafrás (*Ocotea odorífera*), eucalipto (*Eucalyptus*), louro-canela (*Ocotea Diospyrifolia*), entre outras (CAMPOS et al., 2004; BORTOLETTO; ALCARDE, 2013).

Diversos estudos sensoriais visaram a comparação de aguardentes envelhecidas em madeira de carvalho com madeiras brasileiras (FARIA et al., 1996; BOSCOLO, 1996; YOKODA, 2002; ODELLO et al., 2009).

Faria et al., (1996), não observaram diferenças significativas na aceitação do aroma de aguardentes envelhecidas em carvalho com as envelhecidas em madeiras de pereiro, jatobá, bálsamo, pau d'arco e amendoim. Boscolo (1996) comparou aguardentes envelhecidas por 12 meses em toneis de carvalho, amendoim e pereiro, onde a bebida envelhecida em carvalho apresentou maior aceitação. Odello et al., (2009) analisaram a aceitação de cachaças envelhecidas em diferentes períodos e observaram que as envelhecidas em barris de carvalho por período não inferior a 24 meses foram as mais aceitas, sendo que as cachaças não envelhecidas apresentaram menor aceitação, correlacionada com grau alcoólico e teor de dimetilsulfeto mais elevados. Yokota (2002) observou maior aceitação para a aguardente envelhecida em carvalho quando comparada com envelhecidas em outras madeiras (angelim, amendoim, jequitibá, cedrinho, canela, amburana e bálsamo).

A Análise Descritiva Quantitativa (ADQ), que permite traçar o perfil sensorial dos produtos, pois descreve e quantifica os diferentes parâmetros sensoriais (STONE; SIDEL, 2004). As etapas que envolvem a Análise Descritiva Quantitativa são: recrutamento dos provadores, pré-seleção dos provadores, levantamento dos termos descritores, treinamento e seleção dos provadores e avaliação das amostras.

Análises sensoriais descritivas para aguardente e cachaça foram realizadas por Furtado, 1995; Cardello; Faria, 1998; Marcellini, 2000; Yokota, 2002; Janzantti, 2004; Moraes, 2004; Yokota, 2005; De Souza, 2006; Macatelli, 2007; Odello et al., 2009; Magnani, 2009; Pinheiro, 2010; Araújo, 2010; Rota, 2012; Rota; Piggott; Faria, 2013.

Furtado (1995) analisou a composição e características sensoriais de aguardentes provenientes de diferentes sistemas de destilação por 9 provadores treinados e selecionados. Os atributos levantados para aroma foram: álcool, melaço de cana, melaço de cana fermentado, madeira, erva, frutas, compostos orgânicos e perfume. Para o sabor foram álcool, amargo, gosto doce, madeira, erva, adstringente e encorpado. Os atributos de aroma de perfume, aroma de compostos orgânicos e sabor alcoólico foram mais altos na primeira fração da cabeça e mais baixos para as amostras da cauda, provavelmente devido ao fato dos teores mais elevados de ésteres, aldeídos e álcoois superiores, além do etanol, estarem na fração

cabeça. Os atributos aroma de melado, aroma melado fermentado, sabor de madeira não apresentaram diferença significativa entre as amostras.

Cardello e Faria (1998) analisaram o perfil sensorial da aguardente de cana envelhecida em toneis de carvalho por zero, 12, 24, 36 e 48 meses e observaram que o tempo de envelhecimento influencia nos descritores sensoriais da aguardente. Após 48 meses de envelhecimento em tonel de carvalho, a cachaça apresentou aroma de madeira, doçura inicial e residual, aroma de baunilha, coloração amarela, gosto inicial e residual de madeira pronunciados, sabor inicial e residual de álcool significativamente inferior aos das amostras obtidas com o tempo de envelhecimento inferior e submetidas à mesma análise.

Odello et al., (2009) analisaram 20 cachaças comerciais (8 não envelhecidas e 12 envelhecidas) e desenvolveram um gerador hedônico a partir de testes descritivos quantitativos e qualitativos por um painel de especialistas treinados e testes de preferência global por consumidores. O gerador hedônico informou que o índice de preferência de aguardentes está relacionado com a intensidade de cor amarela, sabores de madeira, doce e frutado e possui correlação negativa para acidez e sabor de álcool. Contudo, o envelhecimento da cachaça foi considerado importante parâmetro para sua qualidade, pois atenua os efeitos negativos (acidez, sabor alcoólico e amargor) e afeta positivamente os parâmetros de qualidade (sabor de madeira, doce e aroma de frutas). O estudo também possibilitou a distinção de aguardentes envelhecidas em barris de carvalho, jequitibá e não envelhecidas, mediante testes descritivos. Não foram observadas correlações entre os teores de carbamato de etila, cobre e ferro com o nível hedônico das cachaças.

Araújo (2010) analisou 21 marcas de cachaças provenientes de diferentes regiões do país e encontrou correlações positivas entre o sabor alcoólico e o teor alcoólico; aroma de madeira; aroma de caramelo e sabor de madeira ligados ao produto envelhecido, aroma de compostos químicos, que teve correlação negativa com o teor alcoólico, sendo mais ligado à cachaça não envelhecida; sabor alcoólico e adstringência e a acidez volátil; entre o sabor alcoólico e o teor de acetato de etila; e entre a adstringência e os teores dos álcoois isobutílico e isoamílico.

Yokota (2005) quantificou atributos frequentemente percebidos pelos consumidores de cachaça envelhecida por períodos entre 18 e 24 meses em tonéis de carvalho, amburana, jequitibá e angelim. Utilizou-se 13 atributos sensoriais para a caracterização do perfil das bebidas: aroma alcoólico, aroma de madeira, aroma de baunilha, gosto doce, gosto ácido, gosto amargo, sabor alcoólico inicial, sabor alcoólico residual, sabor inicial, sabor de madeira residual, adstringência, coloração amarela e viscosidade.

Rota (2012) analisou amostras de aguardente bidestiladas não envelhecidas e envelhecidas por zero, 12, 24, 36 e 48 meses por nove julgadores selecionados e treinados e observou que o aumento do tempo de envelhecimento promoveu aumento significativo nos descritores cor amarela, corpo, aroma amadeirado, aroma açúcar mascavo, aroma banana, aroma mel, aroma baunilha, aroma cravo, gosto amargo, sabor amadeirado, sabor mel e sabor cravo, tanto nas amostras tradicionais quanto nas bidestiladas, como também diminuição significativa dos descritores aroma alcoólico, aroma melaço, aroma fermentado, pungência bucal, gosto salgado e sabor alcoólico.

A necessidade de maiores estudos relacionados com qualidade sensorial da aguardente é urgente, considerando o aumento da demanda e exportação e expansão do setor no Brasil. O desenvolvimento e padronização de descritores sensoriais da aguardente são importantes para ampliar técnicas de qualificação da bebida e impulsionar maiores investimentos em qualidade. Algumas metodologias descritivas foram desenvolvidas para a aguardente de cana e cachaça (YOKODA, 2005; ARAÚJO, 2010; PINHEIRO, 2010), porém nenhuma delas promoveu a interação de resultados descritivos oriundos de diferentes pesquisas com o conhecimento e habilidade de profissionais da cadeia produtiva da aguardente.

O objetivo deste capítulo foi desenvolver uma roda sensorial como instrumento para determinação de perfil descritivo rápido em cachaça e aguardente de cana. O uso da roda é destinado tanto para provadores experientes que exercem atividade profissional em análise sensorial da aguardente, como também, para formar novos degustadores e avaliadores da qualidade da bebida. Seu objetivo é ativar a memória sensorial e fornecer termos descritivos, padronizados e organizados. Com uso desta ferramenta, foram descritos os perfis de aguardentes envelhecidas em barris novos de carvalho francês e americano com diferentes intensidades de queima da madeira.

6.2 Material e métodos

6.2.1 Desenvolvimento da roda sensorial

O método para desenvolvimento da roda sensorial da cachaça e aguardente de cana baseou-se em procedimentos científicos indicados para construção da roda de aromas de Brandy – *Brandy Aroma Wheel* (JOLLY; HATTINGH, 2000), roda de aromas de Whisky – *Whisky Aroma Wheel* (*The Scotch Whisky Research Institute's Flavour Wheel*) (JACK, 2012) e na roda de aromas de Cognac – *Cognac Aroma Wheel* (*Bureau National Interprofessionnel du Cognac* – BNIC, Gérard

Martron, citado por LURTON; FERRARI; SNAKKERS, 2012). Alguns descritores foram baseados nas rodas de aromas para whiskies de Lee, Paterson e Piggott (2001).

6.2.2 Painel sensorial

O painel sensorial foi composto por 10 homens e 6 mulheres, sendo 16 profissionais da cadeia produtiva da aguardente, tais como produtores da bebida, degustadores profissionais, *"master blenders"*, chefs de cozinha, *"barmens"*, *"sommeliers"* de vinho, cerveja e cachaça, pesquisadores e pessoas que realizam alguma outra atuação na área.

Os testes foram realizados no Laboratório de Tecnologia e Qualidade de Bebidas (LTQB) do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição – ESALQ/USP. Não foi permitida a participação de pessoas com 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.

6.2.3 Análise descritiva de aguardentes envelhecidas

A análise descritiva das aguardentes baseou-se na metodologia do Perfil Flash (teste descritivo rápido), de acordo com Delarue e Sieffermann (2002). Pefil Flash é rápido e pode substituir a metodologia descritiva (ADQ), oferece compreensão dos principais atributos dos produtos. Também pode ser utilizado como fase preliminar do pefil convencional.

Com uso dos termos compreendidos na roda sensorial, cada provador listou os descritores correspondentes para as amostras analisadas. Após esta análise individual, foi realizada a discussão coletiva para esclarecer e selecionar os principais termos descritores.

Na segunda etapa, o painel recebeu novamente as amostras com uma ficha dos termos mais frequentes, nos quais as avaliaram em escala de intensidade de 9 cm que variou de "pouco" a "muito". A apresentação das amostras de aguardente (40% v/v) foi feita ordem aleatória e cada provador recebeu 30 mL de cada amostra em taças ISO, previamente codificadas com números aleatórios de três algarismos (Figura 48). Esta última etapa foi repetida 2 vezes em horários alternados, ao longo do dia.

O procedimento sensorial foi aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa com Seres Humanos (COET/0220) - Anexo A.

Figura 48 – Amostras de aguardentes envelhecidas em barris novos de carvalho francês e americano

6.2.4 Análise estatística dos resultados

Os resultados foram analisados estatisticamente por análise de variância (ANOVA) e Testes de Tukey. Todas as análises estatísticas foram realizadas pelo programa SAS (STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM, 1996).

.

6.3 Resultados e discussões

6.3.1 Construção da roda sensorial da cachaça e aguardente de cana

A construção da roda sensorial consistiu em diferentes fases. Inicialmente foram reunidos os termos oriundos da literatura em análise descritiva para cachaças e aguardentes (FURTADO, 1995; CARDELLO, FARIA, 1998; MARCELLINI, 2000; YOKOTA, 2002; JANZANTTI, 2004; MORAES, 2004; MACATELLI, 2006; ODELLO et al., 2009; MAGNANI, 2009; PINHEIRO, 2010; ARAÚJO, 2010; ROTA; PIGGOTT; FARIA, 2013) (Tabela 22).

Tabela 22 – Literatura e descritores para cachaça e aguardente

AUTORIA	AMOSTRAS	DESCRITORES
FURTADO, 1995	11 amostras obtidas por destilação fracionada e não fracionada	Aroma: álcool, melaço de cana, melaço de cana fermentado, madeira, ervas, frutas, compostos orgânicos, perfume. Sabor: álcool, amargo, gosto doce, madeira, erva, adstringente e encorpado.
CARDELLO; FARIA, 1998	Perfil sensorial da aguardente de cana durante o envelhecimento, em toneis de carvalho (zero, 12, 24, 36 e 48 meses)	Coloração amarela, aroma alcoólico, aroma de madeira, aroma de baunilha, doçura inicial, doçura residual, sabor alcóolico inicial, sabor alcóolico residual, sabor de madeira inicial, sabor de madeira residual, sabor agressivo, adstringente e ácido.
MARCELLINI, 2000	5 amostras comerciais e 2 destiladas em laboratório	Coloração amarela, aroma adocicado, aroma alcoólico, aroma sulfuroso, agressividade ou ardência, gosto adocicado, amargo, sabor sulfuroso e sabor alcoólico.
YOKOTA, 2002	8 amostras de cachaças comerciais envelhecidas em barris de diferentes madeiras	Aromas: alcoólico, de madeira, de baunilha, de ervas aromáticas; gosto doce, sabor alcoólico inicial, sabor alcoólico residual, sabor de madeira inicial, sabor de madeira residual, adstringência, gosto amargo, gosto ácido, coloração amarela e viscosidade.
JANZANTTI, 2004	Identificação e reconhecimento de 45 compostos odo por CGolfatometria	Sabor amargo, fúsel, muito doce, aroma de medicinal; aroma de flores brancas, ameixa seca, fruta seca, frutal, éster, anisado, medicinal, fenol.
JANZANTTI, 2004	13 cachaças comerciais	Corpo, aroma adocicado, aroma alcoólico, aroma irritante, ardência inicial, sabor encorpado, gosto adocicado, sabor alcoólico, ardência final, gosto amargo.
MORAES, 2004	Aguardentes provenientes de melaço e de caldo de cana.	Sabor de madeira, alcoólico, adstringente, baunilha, caramelo, metálico, chocolate, Gosto doce, ácido e amargo, Aroma de madeira, alcoólico, caramelo, floral, Outros: pungência e corpo.

Tabela 22 – Literatura e descritores para cachaça e aguardente (continuação)

AUTORIA	AMOSTRAS	DESCRITORES
YOKOTA, 2005	Diferentes cachaças envelhecidas por períodos entre 18 e 24 meses em tonéis de carvalho, amburana, jequitibá e angelim	Aroma alcoólico, aroma de madeira, aroma de baunilha, gosto doce, gosto ácido, gosto amargo, sabor alcoólico inicial, sabor alcoólico residual, sabor inicial, sabor de madeira residual, adstringência, coloração amarela e viscosidade.
MAÇATELLI, 2006	10 amostras de cachaça, envelhecidas e não envelhecidas.	Aroma alcoólico, aroma pungente, aroma adocicado, aroma madeira, sabor alcoólico, sabor pungente, sabor adstringente, sabor madeira, sabor adocicado, sabor cítrico, gosto amargo.
MAGNANI, 2009	4 amostras (1 aguardente de melaço, 1 de cachaça e 1 cachaça envelhecida e 1 rum).	Aparência: cor dourada, corpo, turbidez. Aroma: amadeirado, pungente, alcoólico, doce, azeitona, metálico. Sabor: alcoólico, madeira, adocicado, amargo, metálico. Outros: pungência, ardência residual, textura/viscosidade.
ODELLO et al., 2009	20 cachaças comerciais (8 não envelhecidas e 12 envelhecidas)	Oleosidade, intensidade de cor amarela, calor, ardor, doçura, acidez, maciez/suavidade, amargor e os sabores floral, frutado, madeira e álcool.
PINHEIRO, 2010	16 marcas comerciais de aguardente de cana industrial e cachaça de alambique no comércio de Viçosa, MG e Fortaleza, CE.	Cor, irritação, aroma alcoólico, aroma amadeirado, ardência, sabor alcoólico, sabor adocicado, gosto amargo, sabor amadeirado, sabor residual alcoólico, gosto residual amargo, sabor residual, amadeirado, ardência residual e adstringência.
ARAÚJO, 2010	21 marcas de cachaças proveniente de diferentes regiões do país.	Coloração amarela, oleosidade, aroma alcoólico, aroma de cana, aroma de baunilha, aroma de compostos químicos, aroma de madeira, aroma de caramelo, gosto doce, gosto ácido, gosto amargo, sabor alcoólico, sabor de madeira, adstringência e pungência.

Tabela 22 – Literatura e descritores para cachaça e aguardente (continuação)

AUTORIA	AMOSTRAS	DESCRITORES
ROTA, 2012	Amostras de aguardente envelhecidas por zero, 12, 24, 36 e 48 meses e amostras comerciais, envelhecidas ou não.	Cor amarela, corpo, aroma amadeirado, aroma açúcar mascavo, aroma banana, aroma mel, aroma baunilha, aroma cravo, gosto amargo, sabor amadeirado, sabor mel e sabor cravo, aroma alcoólico, aroma melaço, aroma fermentado, pungência bucal, gosto salgado e sabor alcoólico.
ROTA; PIGGOTT; FARIA, 2013	Amostras de aguardente envelhecidas por zero, 12, 24, 36 e 48 meses e amostras comerciais, envelhecidas ou não.	Coloração amarela, aroma alcoólico, aroma de madeira, aroma de baunilha, doçura inicial, doçura residual, sabor alcoólico inicial, sabor alcoólico residual, sabor de madeira inicial, sabor de madeira residual, sabor agressivo, adstringente e ácido.

Os termos obtidos na literatura foram separados em suas 4 categorias principais, sendo elas: visual, aroma, sabor e sensação (em boca e nasal) (Tabela 23).

Tabela 23 – Lista de termos descritivos apresentados para discussão

Visual	**Aroma**	**Sabor**	**Sensação**
Coloração amarela	Adocicado/ Doce	Acido	Acidez
Cor amarela	Açúcar mascavo	Adocicado	Adstringência
Cor dourada	Álcool/ Alcoólico	Adstringente	Agressividade
Corpo	Ameixa seca	Agressivo	Amargor
Turbidez	Anisado	Álcool	Ardência final
	Azeitona	Alcoólico	Ardência inicial
	Banana	Alcoólico inicial	Ardor
	Baunilha	Alcoólico final	Calor
	Cana	Amargo	Doçura
	Caramelo	Ardência	Encorpado
	Cítrico	Baunilha	Maciez
	Compostos orgânicos	Caramelo	Oleosidade
	Compostos químicos	Chocolate	Pungência
	Cravo	Cravo	Suavidade
	Ervas	Doçura final	Viscosidade
	Ervas aromáticas	Doçura inicial	
	Floral	Encorpado	
	Flores brancas	Erva	
	Fruta seca	Fenol	
	Frutado/ Frutal	Gosto doce	
	Frutal ester	Gosto salgado	
	Frutas	Madeira	
	Irritante	Madeira final	
	Maçã	Madeira inicial	
	Madeira	Madeira residual	
	Medicinal	Mel	
	Mel	Medicinal	
	Melaço de cana	Muito doce	
	Melaço de cana fermentado	Sulfuroso	
	Melão		
	Metálico		
	Oleoso		
	Perfume		
	Pimenta		
	Pungente		
	Sulfúrico		
	Sulfuroso		
	Vinagre		

As quatro categorias iniciais foram analisadas e os descritores semelhantes foram agrupados com o objetivo de reunir descritores relacionados (tabela 24).

O agrupamento de terminologias descritivas tem a finalidade de atribuir reconhecimento padronizado em diferentes grupos e evitar interpretações erradas. O reconhecimento de atributos sensoriais depende de habilidade de descrever a nota aromática em padrão isolado e no produto. Esta habilidade é encontrada em pequenos grupos de especialistas que trabalham nas indústrias onde desenvolvem vocabulários específicos para avaliar seus produtos (JOLLY; HATTINGH, 2000).

Segundo Piggott (1991), o vocabulário sensorial deve conter termos que descrevem e são compreendidos pelos especialistas, que concordam uns com os outros sobre os seus significados. O público em geral (consumidores) também deve entender o vocabulário para auxiliar na formação de novos provadores e assegurar que especialistas de diferentes empresas se referem ao mesmo atributo.

Tabela 24 – Agrupamento dos termos descritos pela literatura e seleção de termos finais

TERMOS AGRUPADOS	TERMOS FINAIS
VISUAL	
coloração amarela/ cor amarela/ cor dourada	cor
Corpo	corpo
turbidez	cristalinidade
AROMAS	
adocicado /doce/	adocicado
álcoolico/álcool	etanol
cana/melaço de cana fermentado/ melaço de cana/açúcar	cana-de-açúcar, melaço, mel, açúcar
mascavo/mel	mascavo/ fermento/azedo
compostos orgânicos/ compostos químicos/ perfume	químico
ervas/ ervas aromáticas/ pimenta/anisado/cravo	herbáceo, pimenta, anis, cravo
floral/ flores brancas	floral, flores brancas
frutado/frutal/frutal ester/frutas/ fruta seca/ ameixa seca/maçã/	frutado, fruta seca, fruta cítrica, maçã,
cítrico/ melão/banana	melão, banana
madeira/ caramelo/ baunilha, chocolate	amadeirado, caramelo, baunilha, chocolate
metálico/pungente/ irritante/ oleoso/ medicinal sulfúrico/sulfuroso/vinagre/ azeitona	metálico, pungente, ranço, medicinal, enxofre, vinagre, vinhaça
SABORES	
acido/ adocicado/amargo/ gosto doce/ gosto salgado/muito doce/ doçura inicial	gosto: ácido, amargo, doce, salgado
doçura final/	retrogosto doce (sensação)
encorpado	viscosidade (sensação)
madeira/ madeira final/ madeira inicial/ madeira residual	amadeirado, retrogosto amadeirado (sensação)
álcool/alcoólico/alcoólico inicial/alcoólico final	alcoólico, retrogosto alcoólico (sensação)
baunilha/caramelo/chocolate/mel	baunilha, caramelo, chocolate/mel
medicinal/ sulfuroso/ fenol	medicinal, enxofre, fenólico
SENSAÇÕES	
acidez/adstringência/agressividade	adstringência, pungência
amargor/ doçura	retrogosto amargo, retrogosto adocicado
ardência final/ardência inicial/ardor/ pungência/ calor encorpado/	pungência
oleosidade/ viscosidade	viscosidade
maciez/ suavidade	aveludado

Na categoria visual os descritores de coloração foram substituídos pelo descritor “cor”. A “turbidez” foi substituída por “cristalinidade”, sendo este um descritor direcionados à observação visual da qualidade.

Alguns descritores similares foram excluídos para manutenção de um único descritor comum, como por exemplo, o termo “aroma adocicado” prevaleceu em relação ao termo “aroma doce”.

Determinados descritores foram melhores definidos, tais como, “melaço” e “melaço de cana fermentado” deu origem aos descritores “melaço” e “fermento”. O descritor “aroma oleoso” foi redefinido por “aroma ranço”. Os descritores “compostos orgânicos”, “compostos químicos” e “perfume” determinaram o “aroma químico”. O descritor aromático de “azeitona” passou a ser “vinhaça”. O descritor “aromas de ervas” deu origem ao “aroma herbáceo”. As sensações em boca de “maciez” e “suavidade” foram trocadas por “aveludado”.

Para os descritores de sabor ligados à sensação em boca foi sugerida a troca de categoria para melhor identificação sensorial. Os sabores ligados à percepção final na boca foram substituídos pela sensação em boca de “retrogosto”. Desse modo, o descritor “doçura final” passou a ser “retrogosto adocicado” e “madeira final” passou a ser “retrogosto amadeirado”.

Os descritores transportados foram: “ retrogosto adocicado”, “viscosidade”, “retrogosto amadeirado” e “retrogosto alcoólico”.

Descritores de aroma que caracterizam defeitos foram agrupados e deram origem a uma subcategoria, denominada de “aromas negativos”. Foram eles os aromas: “fermento”, “químico”, “metálico”, “ranço”, “etanol”, “sulfuroso”, “pungente”, “medicinal”, “vinagre” e “vinhaça”.

Após o agrupamento e seleção dos sinônimos foram estabelecidas as principais categorias: aparência, aromas, gostos básicos e sensações.

Os aromas englobaram os descritores de sabores, pois as moléculas referentes aos aromas e sabores são capazes de oferecer a mesma descrição pelo olfato (via nasal) e pelo paladar (via retronasal) (LEE; PATERSON; PIGGOTT, 2001). Os descritores da categoria de aromas foram agrupados de acordo com as similaridades em seus contextos sensoriais. Dessa forma, foram estabelecidas as subcategorias: “doce”, “especiarias”, “floral”, “herbáceo”, “frutado”, “amadeirado” e “negativos”.

A partir da definição das categorias e subcategorias sensoriais, foram adicionados descritores que ainda não tinham sido citados na literatura, porém que são habitualmente utilizados na indústria da cachaça e aguardente. Os aromas adicionados na subcategoria dos amadeirados foram: “amêndoas”, “coco”, “defumado” e “tabaco”. Em aromas “negativos” adicionou-se o aroma de “mofo”. Na categoria de gostos básicos foi

adicionado o gosto “umami” e na categoria de sensações foi acrescentado a sensação de “apimentado”.

Com todos os descritores definidos, foi iniciada a concepção da primeira e segunda linhas de descritores da roda sensorial (Tabela 25).

Tabela 25 – Definição da primeira e segunda linhas para concepção da roda sensorial

CATEGORIA	TERMOS DE 1ª LINHA	TERMOS FINAIS
Visual	Cor, Corpo, Cristalinidade	
Aromas	Doce	Cana-de-açúcar, Açúcar Mascavo, Mel, Melaço
	Especiarias	Pimenta, Anis, Cravo, Canela
	Floral	
	Herbáceo	
	Frutado	Fruta Seca, Fruta Cítrica, Maçã, Melão, Banana
	Amadeirado	Caramelo, Baunilha, Chocolate, Coco, Amêndoas, Defumado, Fenólico, Tabaco
	Negativos	Fermento, Químico, Metálico, Ranço, Etanol, Enxofre, Medicinal, Vinhaça, Vinagre, Mofo
Gostos básicos	Ácido, Amargo, Doce, Salgado, Umami	
Sensações	Viscosidade, Adstringência, Pungência, Aveludado, Apimentado	
	Retrogosto	Amargo, Amadeirado, Adocicado, Alcoólico

A roda sensorial foi construída contendo os principais parâmetros utilizados para avaliação descritiva de cachaça e aguardente de cana. Conta com 4 categorias sensoriais, 50 descritores finais, sendo 3 para visual, 33 aromas específicos, 5 gostos básicos e 9 sensações (Figura 49).

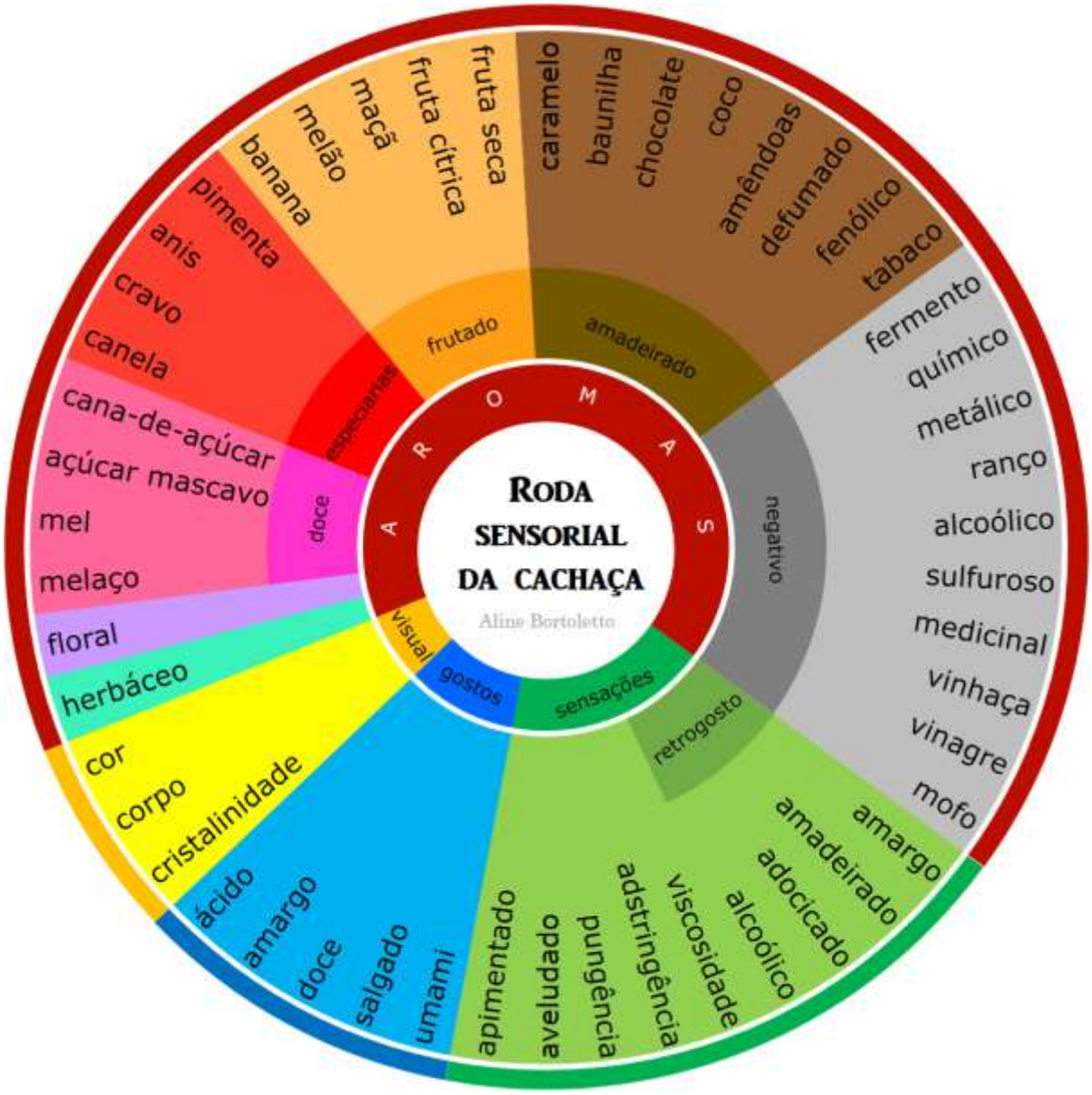


Figura 49 – Roda sensorial da cachaça e aguardente de cana

A roda sensorial é uma ferramenta simplificada para determinação de perfil descritivo rápido a partir da ativação da memória de provadores treinados.

Em cachaças e aguardentes podem ser encontrados diferentes perfis sensoriais derivados das técnicas e diversos fatores interferem no processo de produção (ALCARDE, 2014). Desse modo, perfis distintos podem ser encontrados, e para que seus atributos sensoriais sejam descritos com confiança, há necessidade de reconhecimento e experiência por parte dos julgadores. Os consumidores não treinados utilizam reconhecimentos e julgamentos simplistas, porém a indústria necessita de abordagem mais detalhada para o monitoramento da qualidade sensorial.

Os termos descritores que compõe a roda sensorial possuem sinônimos e definições relacionados ao contexto da bebida. Foram propostas referências sensoriais para cada um dos termos (Tabela 26). Contudo, referências para o treinamento de provadores podem ser encontradas amplamente na literatura com uso da análise descritiva para cachaça e aguardente, sendo importante adotar sempre a mesma referência para a padronização da descrição obtida. (FURTADO, 1995; CARDELLO, FARIA, 1998; MARCELLINI, 2000; YOKOTA, 2002; JANZANTTI, 2004; MORAES, 2004; MACATELLI, 2007; ODELLO, et al., 2009; MAGNANI, 2009; PINHEIRO, 2010; ARAÚJO, 2010; ROTA, PIGGOTT, FARIA, 2013).

Tabela 26 – Termos descritores, definições/ sinônimos e referências propostas

TERMOS	DEFINIÇÃO/SINÔNIMOS	REFERÊNCIA
Cor	A coloração pode ser transparente ou de diferentes intensidades de cor amarela (estágio em madeira)	Aguardente não envelhecida e Aguardente envelhecida extra *premium* em barril novo
Corpo	Lágrimas - gotículas que escorrem na borda do recipiente observadas ao girar a taça.	Aguardente envelhecida extra premium em barril novo
Cristalinidade	Brilho, ausência de turbidez e/ou partículas em suspensão.	Aguardente filtrada e não turva
Aroma de cana-de-açúcar	Característico de caldo de cana	Caldo de cana-de-açúcar
Aroma de açúcar mascavo	Característico de açúcar mascavo	Açúcar mascavo
Aroma de mel	Característico de mel	Mel ou essência de mel*
Aroma de melaço	Característico de melaço de cana	Melaço de cana
Aroma de pimenta	Característico de pimentas	Pimentas* preta, branca e vermelha secas e moídas
Aroma de anis	Lembra anis e erva doce	Anis estrelado*, erva doce
Aroma de cravo	Aroma característico de cravo	Cravo-da-índia*
Aroma de canela	Aroma característico de canela	Canela em pau*
Aroma floral	Lembra flores brancas, rosa, gerânio, violeta, etc	Essência de flores *
Aroma herbáceo	Lembra ervas, grama, musgo e folhas cortadas	Essências de grama/musgo *
Aroma de fruta seca	Lembra ameixa seca, damasco secos, figo seco	Ameixa, damasco, figo secos
Aroma de fruta cítrica	Lembra limão, laranja, lima e tangerina.	Essência de limão e laranja*
Aroma de maçã	Característico de maçã	Essência de maçã*
Aroma de melão	Característico de melão	Essência de melão*
Aroma de banana	Característico de banana	Essência de banana*

Tabela 26– Termos descritores, definições/ sinônimos e referências propostas (continuação)

TERMOS	DEFINIÇÃO/SINÔNIMOS	REFERÊNCIA
Aroma de caramelo	Lembra caramelo, toffee, doce de leite	Essência de caramelo*
Aroma de baunilha	Lembra favas e essência de baunilha	Fava e essência de baunilha*
Aroma de chocolate	Lembra chocolate e cacau	Essência de chocolate*
Aroma de coco	Aroma característico de coco	Coco ralado, essência de coco*
Aroma de amêndoas	Lembra amêndoas, castanhas e nozes	Essência de amêndoas*
Aroma de defumado	Lembra fumaça, defumado, bacon.	Essência de fumaça*
Aroma de fenólico	Lembra compostos fenólicos, taninos, madeira	Solução de guaiacol 0,1%
Aroma de tabaco	Lembra fumo, cigarro de palha, cachimbo.	Essência de fumo*
Aroma de fermento	Lembra pão fresco, fermentação.	2g/L de levedura comercial liofilizada em solução alcoólica a 40% (v/v)
Aroma químico	Lembra éter, hospital.	Éter etílico 10% (v/v)
Aroma metálico	Lembra metal enferrujado, prego, aço, cobre	Essência de metal*
Aroma ranço	Lembra gordura, óleo, manteiga, etc	Óleo de soja aquecido em estufa por 32 horas a 180 ºC, essência de manteiga*
Aroma de etanol	Aroma de etanol anidro	Etanol 55% (v/v)
Aroma sulfuroso	Lembra enxofre, repolho, cebola, ovo podre, etc	Essência de enxofre*
Aroma medicinal	Lembra remédio, dipirona, etc	Essência medicinal*
Aroma de vinhaça	Lembra resíduo de vinho de cana, azeitona, etc	Vinhaça
Aroma de vinagre	Aroma ácido característico de vinagre	Ácido acético 0,1%, essência de vinagre*
Aroma de mofo	Lembra bolor, umidade, fungo, etc	Essência de mofo*
Gosto ácido	Gosto associado ao ácido acético	Ácido cítrico 0,5% em água destilada
Gosto amargo	Gosto associado ao quinino e cafeína	Amargo Cafeína 0,20% em água destilada
Gosto doce	Gosto associado ao açúcar	Sacarose 10g/L em água destilada
Gosto salgado	Gosto associado ao salgado	Cloreto de sódio 3g/L em água destilada

Tabela 26– Termos descritores, definições/ sinônimos e referências propostas (continuação)

TERMOS	DEFINIÇÃO/SINÔNIMOS	REFERÊNCIA
Gosto umami	Gosto associado ao glutamato monossódico	Glutamato monossódico 0,5% em água destilada
Sensação de viscosidade	Sensação licorosa, de densidade e/ou oleosidade	Aguardente envelhecida extra premium em barril novo
Sensação de adstringência	Sensação de secura da mucosa bucal	Aguardente recém-destilada ou envelhecida em barris de bálsamo
Sensação de pungência	Sensação de queimação na boca e na garganta	Aguardente recém-destilada com acidez elevada (>100mg/100mL AA)
Sensação de aveludado	Sensação prazerosa antes e após a deglutição	Aguardente envelhecida extra *premium*
Sensação de apimentado	Sensação de picância, ardor e quente	Aguardente envelhecida em barril novo de carvalho com queima forte
Retrogosto amargo	Sensação de amargor após a deglutição	Aguardente envelhecida em barril novo de cabreúva
Retrogosto amadeirado	Sensação amadeirada após a deglutição	Aguardente envelhecida em barril novo de amburana
Retrogosto adocicado	Sensação doce após a deglutição	Aguardente envelhecida em barril novo de carvalho americano
Retrogosto alcoólico	Sensação de calor proporcionada pelo teor alcoólico	Aguardente recém-destilada com teor alcoólico de 50% v/v

*essências comerciais que compõe o Kit "*Le nez du Whisky"* – Lenoir et al., (2013).

Figura 50 – Kit de essências utilizado como referência "Le nez du whisky" – Lenoir et al., 2013.

Segundo Belitz e Grosch (1999), quando o alimento é consumido, a interação de sabor, odor e sensações de textura promovem a completa sensação denominada *"flavor"*. Alguns idiomas não possuem tradução e nenhuma outra palavra para a compreensão do termo. *"Flavor"* deriva de duas classes sensoriais, a responsável pelo sabor e a responsável

pelo odor, designadas de substâncias de aroma. Entretanto, muitos compostos são capazes de promover tanto o sabor quanto o aroma. Compostos responsáveis pelo sabor, geralmente não são voláteis em temperatura ambiente e tem a capacidade de interagir somente com as papilas gustativas, que são receptores de sabor localizados na língua. As principais percepções geradas por essa interação são conhecidas como ácido, amargo, salgado, doce e umami. O umami foi descoberto em 1908 e depois de algumas décadas foi reconhecido como gosto relacionado ao glutamato monossódico, tendo como característica original, o sinergismo entre os demais gostos básicos (ZHANGA et al., 2008). Aromas são compostos voláteis percebidos pelos receptores de odor localizados no tecido olfativo da cavidade nasal. Os compostos de aroma alcançam os receptores pela via nasal, quando seguem diretamente pelo nariz, e pela via retronasal, durante a mastigação e após a deglutição. Portanto, o conceito de substância de aroma está ligado ao conceito de substâncias de sabor. Ao contrário do paladar, muitos compostos voláteis podem ser detectados pelo olfato. Esta detecção irá depender de diversos fatores, dentre eles, a estrutura química do composto volátil e interação com a matriz do alimento. Tais fatores são responsáveis por características importantes dos compostos, como por exemplo, o limiar de detecção (ou *"threshold"*), sendo definido como a concentração mínima pela qual um composto pode ser detectado pelo olfato.

O conhecimento de substâncias de impacto sensorial que compõem uma bebida destilada é fundamental no monitoramento da qualidade. Em bebidas alcoólicas, as moléculas aromáticas distinguem-se de acordo com a origem e são divididas em aromas primários, secundários e terciários. Aromas primários são oriundos da matéria-prima. Além de carboidratos, a matéria-prima contém uma variedade enorme de compostos que contribuem para originar aromas no destilado. Aromas secundários são gerados a partir da fermentação e destacam-se em destilados não envelhecidos. A maioria deles possui notas florais e frutadas, remetendo ao frescor e dulçor da matéria-prima. Os aromas terciários são originados a partir do envelhecimento e caracterizam mais de 60% do buquê de destilados envelhecidos. Qualquer que seja a origem, os compostos odorantes estão sempre relacionados com moléculas aromáticas de baixo peso molecular e estruturas químicas capazes de proporcionar odores. (CONNER; PATERSON; PIGGOTT, 2003).

O buquê aromático de destilados pode ser influenciado por diversos fatores, tais como variedade e grau de maturação da matéria-prima, região de produção (solo, clima e regime de chuvas), métodos de preparo da matéria-prima, condições de fermentação (cepa de levedura, recipiente de fermentação, duração da fermentação, nutrientes disponíveis ou adicionados durante a fermentação, temperatura, entre outros), destilação (tipo de

equipamento, execução dos cortes no destilado, uso de vapor ou fogo direto, controle da velocidade, entre outros) e envelhecimento ou armazenamento (tipo de madeira, tamanho do tonel ou barril, quantidade de uso do recipiente, processo de fabricação do barril, maturação e umidade da madeira, aplicação de diferentes níveis de queima na madeira, tempo de envelhecimento, entre outros) (MOSEDALE; PUECH, 1998).

A aguardente é constituída principalmente de etanol e água, entretanto outros compostos secundários, tais como álcoois, ésteres, ácidos graxos, aldeídos, estão presentes em pequenas quantidades e são responsáveis pelas características sensoriais da bebida (JANZANTTI, 2004).

O etanol, devido ao seu elevado limiar de detecção e sua característica de aroma pouco marcante, é provável um dos componentes voláteis de menor destaque na definição ou caracterização do aroma nas bebidas destiladas. No entanto, uma parcela significativa de compostos voláteis possui elevado impacto na qualidade do aroma de destilados, com limiar de odor muito baixo (NOBREGA, 2003).

Ácidos orgânicos são precursores de ésteres e exercem grande importância sensorial em destilados. Durante a fermentação alcoólica é produzido principalmente o ácido acético. Também são encontrados em concentrações minoritárias, os ácidos fórmico, propiônico, butírico, hexanóico, decanóico, láurico, mirístico e succínico (MOREIRA; NETTO; De MARIA, 2012).

O ácido acético é o composto responsável pela acidez da bebida e afeta a aceitação sensorial, sendo um fator de rejeição (ODELLO et al., 2009). Segundo (SOUZA et al., 2013; ALCARDE, 2014), a acidez é o maior defeito sensorial que pode estar presente na aguardente, sendo um fator de grande importância na qualidade da bebida. A acidez é responsável pelo aroma de “vinagre” e também pela sensação de “pungência” e “agressividade”. A produção de ácido acético é oriunda principalmente da contaminação por bactérias acéticas durante a fermentação e do tempo de espera para a destilação (BORTOLETTO; SILVELLO; ALCARDE, 2014).

Ésteres etílicos de ácidos graxos e acetatos são considerados os mais importantes em bebidas alcoólicas, em função de suas concentrações serem relativamente elevadas, de suas características de aroma serem normalmente agradáveis e de seus limiares de odor serem relativamente baixos. Os ésteres são numericamente o maior grupo de compostos de sabor em bebidas destiladas, sendo desenvolvidos na fermentação, na destilação e no envelhecimento (NYKÄNEN; NYKÄNEN 1991).

O acetato de etila compreende cerca de 80% do total de ésteres da aguardente e está presente predominantemente na fração “cabeça” do destilado. Sua produção ocorre principalmente durante a fermentação, mas também após a destilação, pela esterificação entre álcoois e ácidos da bebida (LITCHEV, 1989). Quando em excesso (acima de 200 mg/100mL de etanol anidro) este éster passa a ser associado ao odor “frutado intenso” e desagradável promovendo aroma e sabor enjoativo para a bebida (CARDOSO, 2013) descritos com notas de “maçã”, “pêra”, “framboesa”, “pêssego” e “groselha” (JANZANTTI, 2004).

Demais ésteres também participam do buquê frutado, com os seguintes aromas: decanoato de etila – “aroma de uva”, hexanoato de etila – “aroma de maçã”, octanoato de etila – “aroma de abacaxi” e o acetato de isoamila – “aroma de banana” (MOREIRA; NETO; De MARIA, 2012).

Nobrega (2003) analisou compostos voláteis da aguardente e identificou 18 ésteres, sendo que os 5 majoritários eram derivados dos seus ácidos e álcoois majoritários. Foram eles: decanoato de etila (derivado do ácido decanóico e etanol) que corresponde ao “aroma de uva”, octanoato de etila (derivado do ácido octanóico e etanol) com “aroma frutado”, acetato de 3-metilbutila (derivado do ácido acético e 3-metil-1-butanol) com “aroma de banana”, dodecanoato de etila (derivado do ácido dodecanóico e etanol) com “aroma de folha de planta”, hexanoato de etila (derivado do ácido hexanóico e etanol) com “aroma de casca de maçã”. Outros ésteres de importância odorífera e de baixo limiar foram encontrados em concentrações minoritárias, tais como propanoato de etila (“aroma frutado”), butanoato de etila (“aroma maçã”), pentanoato de etila (“aroma fermento”), acetato de hexila (“aroma frutado”) e heptanoato de etila (“aroma verde”). Em pesquisa realizada por Janzantti (2004) diversos ésteres foram detectados por GC – olfatometria, sendo isovalerato de etila (“aroma de anis”), octanoato de etila (“aroma de limão”), dihidrocinamato de etila (“aroma de flores brancas”), cinamato de etila (“aroma de rosas”).

Durante a fermentação, também são formados aldeídos associados aos efeitos desagradáveis de ressaca após o consumo de bebidas alcoólicas. O principal aldeído presente em aguardente é o acetaldeído, composto em maior concentração na fração “cabeça” do destilado. Porém, outros aldeídos também colaboram para o aspecto sensorial negativo, sendo eles formaldeído, propanaldeído (acroleína), benzaldeído, furfural e hidroximetilfurfural. Esses compostos estão associados com aromas descritos como “pungente”, “sufocante” ou “ranço” (MOREIRA; NETO; De MARIA, 2012).

De acordo com Yokota (1995), aldeídos são compostos voláteis, de odor penetrante e podem interferir no aroma das bebidas alcoólicas. Braga (2006) afirma que

aldeídos com até oito átomos de carbono possuem “aroma penetrante”, geralmente enjoativo, indesejável em bebidas destiladas e, os aldeídos que contêm acima de dez átomos de carbono apresentam aroma agradável.

Os álcoois superiores (isobutanol, 1-propanol e isoamílico) também contribuem para a caracterização sensorial da bebida com descritores de “aromas frutados”. Álcoois com até cinco átomos de carbono apresentam odores característicos, destacando-se os álcoois amílico e propílico e seus respectivos isômeros. Quando possuem mais que cinco átomos de carbono, os álcoois tornam-se mais oleosos e seu aroma modifica-se, sendo alguns deles descritos como “aroma de flores” e “enjoativo” (MAIA, 1994).

Os álcoois superiores (isoamílico, n-propanol, isobutanol, 2-feniletanol) são os principais álcoois que possuem odores marcantes em bebidas destiladas. Conhecidos como óleo fúsel, sua produção depende de características das leveduras que os produzem de acordo com as condições da fermentação e a cepa utilizada (ALCARDE; MONTEIRO; BELLUCO, 2012). O álcool isoamílico foi caracterizado com os aromas: “uísque”, “malte”, “alcoólico”, “banana” e “doce”. O n-propanol foi descrito como “pungente”, o isobutanol foi considerado “amargo” e o 2-feniletanol lembra “aroma de flores” (MOREIRA; NETO; De MARIA, 2012). A presença de álcoois superiores pode ser benéfica para o buquê sensorial, porém quando em excesso, caracterizam odor extremamente desagradável e pode prejudicar a comercialização da aguardente. De acordo com Vilela (2005), a concentração dos álcoois superiores deve acompanhar proporcionalmente a concentração de ésteres para ser considerada aguardente de boa qualidade.

Aromas negativos estão relacionados com compostos que causam efeito indesejável e quando em excesso podem caracterizar defeitos sensoriais e depreciação da qualidade. Segundo (TOLEDO; FARIA, 2004), um defeito frequente em aguardente é ocasionado pela ausência do cobre durante a destilação, causando o “aroma de enxofre”, também descrito como “sulfuroso”, “repolho”, “cebola” e “ovo podre”. O dimetilsulfeto em concentração acima de 5ppm é o composto responsável pelas notas aromáticas negativas relacionadas com “enxofre” e sua origem está relacionada ao metabolismo microbiano e à degradação dos aminoácidos sulfurados (metionina e cisteína) de proteínas da levedura. O dimetilsulfeto tem grande capacidade de volatilização e o processo de envelhecimento ou armazenamento da bebida oferece a eliminação desse composto devido à porosidade da madeira (FARIA, 2000). Em teste de aceitação realizado por Isique, Cardello e Faria (1998), verificou-se que amostras com maiores teores de dimetilsulfeto tiveram menor aceitação

quanto ao aroma, sabor e impressão global, concluindo que sua máxima eliminação é indicada para a obtenção da qualidade sensorial da aguardente.

Outros aromas negativos podem ser proporcionados pela contaminação bacteriana. Além da acidez acética produzida por bactérias acéticas no mosto, as bactérias lácticas também prejudicam a qualidade sensorial com a produção dos ácidos butírico, isovalérico e láctico. Esses ácidos em excesso causam aromas descritos como “ranço”, “manteiga”, “queijo”, “chulé” e “oleoso” (ALCARDE, 2014). Testes odoríferos realizados em GC olfatometria para diferentes cachaças comerciais permitiram a descrição de aromas negativos por provadores treinados. O “aroma medicinal” foi descrito para os compostos 4-propilguaiacol, 4-vinilguaiacol e fanesol, os descritores “sapataria” “úmido”, “mofo” e “champignon” foram descrito pelos compostos acetoína e 1-ocen-3-ona (JANZANTTI, 2004).

Com a finalidade de ampliar a qualidade sensorial da aguardente, o envelhecimento promove diminuição significativa do sabor alcoólico e da agressividade, com aumento do dulçor e do sabor de madeira (CARDELLO; FARIA, 1998).

A maturação de bebidas destiladas é principal fator para a sua caracterização, pois aproximadamente 60% dos compostos aromáticos presentes na bebida final são oriundos da madeira ou da interação da madeira com o destilado (CONNER; REID; JACK, 2003).

A caracterização sensorial do destilado envelhecido é permitida por compostos formados em diferentes vias, sendo elas: reações de extração de compostos da madeira, reações oxidativas, evaporação/concentração de compostos, e interações entre os compostos do destilado e da madeira. A extração de compostos da madeira ocorre de forma rápida e nos estágios iniciais do processo, sendo extraídos os compostos derivados da lignina (vanilina – “aroma de baunilha”, entre outros), lactonas (oaklactonas – “aroma de coco”, entre outros) e derivados furânicos (furfural – “aroma de amêndoas”, entre outros). A fase de oxidação inicia-se após a extração inicial desses dos compostos, na qual há transformação oxidativa dos derivados da madeira e a β-oxidação de ácidos graxos, cetonas e etanol presentes no destilado, e que geram acetaldeído, acetato de etila e outros ésteres com “aromas frutados”. A evaporação do etanol e outros voláteis permite a modificação do balanço químico e os álcoois superiores produzidos durante a fermentação tem seu poder reduzido por esterificação. Enquanto seu impacto sensorial de “agressividade” diminui, o impacto aromático das demais moléculas é destacado. As interações entre o destilado e os compostos da madeira formam novas moléculas estáveis, sendo em sua maioria éteres e os ésteres vanilato de etila e siringato de etila, compostos considerados importantes para o sucesso do envelhecimento (LURTON; FERRARI; SNAKKERS, 2012).

As principais classes de compostos extraídos da madeira para os destilados são: óleos voláteis, substâncias tânicas, açúcares, glicerol, ácidos orgânicos não voláteis, esteroides (MOSEDALE; PUECH, 1998). Os congêneres de envelhecimento são compostos derivados das macromoléculas da madeira (celulose, hemicelulose e lignina) e fornecem aromas característicos aos destilados (AYLOTT; MACKENZIE, 2010). Durante a fabricação do barril, a queima interna, realizada para dar forma ao recipiente e desenvolver características sensoriais, transforma os constituintes da madeira em compostos capazes de oferecer notas aromáticas aos destilados. As hexoses, componentes da celulose, são transformadas em hidroximetil-5-furfural (5-HMF) e em metil-5-furfural, e as pentoses, componentes da hemicelulose, são transformadas em furfural. Esses compostos são formados pela pirólise da madeira, reação de *Maillard* e por desidratação. As notas aromáticas associadas a esses compostos são "caramelo" e "amêndoas", "defumados", "pão queimado" e sensação de "apimentado", "picante" (SINGLETON, 1995). Entre os polifenóis formados, destacam-se também os originados da série guaiacil e siringil, que são responsáveis pelas sensações de "defumado" e "especiarias" (CHATONNET; DUBOURDIEU, 1998). Outros compostos de destaque são os aldeídos fenólicos derivados da lignina e presentes em maior quantidade na madeira queimada. Destacam-se os aldeídos benzoicos (vanilina e siringaldeído) e os aldeídos hidroxicinâmicos (coniferaldeído e sinapaldeído). Estes possuem notas aromáticas de "fumaça", "especiarias" e "fenólico". A vanilina é responsável pelo "aroma de baunilha", um dos principais aromas que caracteriza o envelhecimento de destilados em madeira de carvalho, sendo o maior ativador de *flavour* derivado da quebra da lignina (SINGLETON, 1995).

O processo de envelhecimento também é responsável por aumentar a acidez e formação de ésteres. O aumento da acidez em ácido acético ocorre devido a oxidação do etanol presente no destilado. A madeira porosa promove a permeabilidade de oxigênio e intensifica a velocidade das reações oxidativas (REAZIN, 1981).

Além do ácido acético, os ácidos fenólicos (ácido gálico, ácido elágico, ácido siríngico 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, porém possuem importante papel na formação de ésteres contribuintes para a qualidade sensorial do destilado (LURTON; FERRARI; SNAKKERS, 2012).

A madeira é uma complexa fonte de compostos extraíveis, que além das macromoléculas (celulose, hemicelulose lignina), também possui constituintes secundários,

como por exemplo, os triacilgliceróis (MASSON et al., 1995). A presença de glicerol e ácidos graxos (cáprico, láurico, mirístico e palmítico) em destilados envelhecidos é derivada da hidrólise de triacilgliceróis da madeira e contribuem para o aroma e o “corpo” da bebida (também descritos como “oleosidade”, “viscosidade” e “densidade” em boca) (HON; SHIRAISHI, 2001).

Segundo Rodriäguez et al., (2006), ácidos graxos provenientes do envelhecimento desenvolvem importante papel sensorial (*flavour*, aroma, sabor e cor) em destilados envelhecidos. Os ácidos graxos e seus ésteres são compostos normalmente encontrados em whiskies, brandy, cognac, rum, mezcal e tequila (SUOMALAINEM; LEHTONEM, 1978, CONNER; PATERSON; PIGGOTT, 1992, LEE; PATERSON; PIGGOTT, 2001). Em estudo realizado com aguardentes envelhecidas em barris de diferentes madeiras, Bortoletto, Correa e Alcarde (2016) encontraram perfis de ácidos graxos distintos, sendo que maiores variedades foram encontradas nas aguardentes envelhecidas em madeira de jequitibá rosa e carvalho.

Durante a fermentação do mosto, as leveduras produzem glicerol como composto secundário, mas devido ao seu elevado ponto de ebulição (290ºC) pouca quantidade é presente no destilado. Portanto, a maior parte da concentração de glicerol em destilados envelhecidos é originada da madeira, promovida pela trans-esterificação de triglicerídeos e etanol, gerando ésteres de ácidos graxos e glicerol livre (LEE; PATERSON; PIGGOTT, 2001).

Aguardentes envelhecidas em barris de diferentes madeiras mostraram que a concentração de glicerol depende da espécie, sendo que o carvalho e araruva foram as madeiras que mais forneceram este composto quando comparado com cabreúva, ipê-roxo, grápia, jequitibá, jequitibá rosa, amendoim e cerejeira. Além disso, o glicerol em aguardentes envelhecidas está presente em concentração aproximadamente 10 vezes superior às não envelhecidas (BORTOLETTO; CORREA; ALCARDE, 2016). Corroborando com esses resultados Garcia et al., (2015) encontraram valores de 1,75mg/L de glicerol em cachaças não envelhecidas, enquanto para cachaças envelhecidas, a concentração foi de 17,5mg/L. Outro estudo comparou as concentrações de glicerol em cachaça, bagaceira e observou a faixa de 363 a 2150 mg/L em cachaça e 44 a 88 mg/L em bagaceira (Gervasio et al., 2002).

A formação de ésteres, durante o envelhecimento, ocorre devido às reações de esterificação entre os álcoois e os ácidos dissolvidos no destilado ou da madeira (MASSON, et al., 2007). Ésteres de ácidos graxos são componentes que podem influenciar aspectos sensoriais positivos e negativos em destilados, sendo que os ésteres podem caracterizar

aromas de “frutas secas”, “kiwi”, “morango”, “solvente”, “sabão”, “ranço” e “oleoso” em cognacs (SAVCHUK; KOLESO, 2005; LURTON; FERRARI; SNAKKERS, 2012).

Nascimento, Cardoso e Franco (2008) observaram em cachaças a concentração total de ésteres entre 200 a 470 mg/100mL de álcool anidro, sendo que a concentração média de acetato de etila foi de 22,6 mg/100 mL de álcool anidro, seguida por 8,32 mg/100 mL de álcool anidro para o lactato de etila. Ao comparar os perfis de ésteres (acetato de etila, hexanoato de etila, butirato de etila, nonanoato de etila, decanoato de etila e laurato de etila) com amostras de whiskey e rum, a maior complexidade foi encontrada em amostras de cachaça.

Os taninos da madeira são responsáveis pelos descritores “adstringente”, “áspero” e “amargo”. Porém são fonte de extração de compostos fenólicos, principalmente dos ácidos gálico e elágico, responsáveis pela caracterização da “viscosidade” e do “corpo” da bebida adquiridos durante o envelhecimento. É extraído diretamente da madeira e não é volátil, ou seja, não participa do buquê aromático do destilado. No entanto, contribui para aumento da qualidade relacionada aos atributos visuais e de textura (CONNER; REID; JACK, 2003).

Os descritores visuais indicam aspectos de aparência que estão ligados com a qualidade visual da bebida. O envelhecimento proporciona aquisição de diferentes intensidades de cor, que dependem do tipo de madeira utilizada na construção do tonel. A intensidade da cor em aguardentes envelhecidas também pode ser oriunda do corante caramelo, adicionado ao produto para a correção da cor, sendo esta prática permitida pela legislação (BRASIL, 2005).

A “cristalinidade” descreve o aspecto brilhante e cristalino da aguardente ausente de turbidez e/ou material em suspensão. Esse atributo pode ser direcionado tanto para aguardentes envelhecidas, como não envelhecidas. A turbidez é causada pela presença de aminoácidos, polissacarídeos, dextranas e polifenóis que podem formar precipitados denominados de flocos, que não são prejudiciais à saúde ou ao sabor, mas depreciam o aspecto visual da bebida e concomitante sua qualidade sensorial (PINHEIRO, 2010).

As sensações em boca ou nasal podem identificar a qualidade do sabor da bebida. A “adstringência” é a sensação de secura na boca durante a degustação, sendo considerada um atributo prejudicial à qualidade sensorial da bebida (CARDELO; FARIA, 1997). O “retrogosto” é caracterizado pelo prolongamento de sensações, agradáveis ou desagradáveis, após a deglutição do destilado. Para destilados envelhecidos, este atributo está ligado à presença de compostos fenólicos da madeira que são extraídos durante o processo de

envelhecimento (AYLOTT; MACKENZIE, 2010). A sensação de “aveludado” é caracterizada pelos açúcares derivados da madeira. Dentre os carboidratos da madeira, os açúcares são aproximadamente 36% de glicose, 15% de xilose, 2% de galactose, 1,3% de arabinose e 1,4% de manose, sendo que a ação do álcool durante o envelhecimento promove a extração dessas moléculas para o destilado. Em estudos realizados em whisky envelhecidos por 96 meses, foram observadas as concentrações de 292 mg/L de açúcares em barris de carvalho americano e 208 m/L em barris de carvalho francês de *Limousin*. Esses açúcares, em sua maioria arabinose e glicose, são responsáveis pelos descritores “aveludado”, “arredondado” e “riqueza em boca” (SINGLETON, 1995).

6.3.2 Análise descritiva em amostras de aguardentes envelhecidas

A partir da avaliação individual das amostras, o painel definiu os descritores para a análise comparativa: “intensidade da cor amarela”, “corpo”, “aroma de etanol”, “aroma de baunilha”, “aroma de especiarias”, “aroma amadeirado”, “aroma doce”, “aroma de coco”, “pungencia”, “aveludado”, “adstringência”, “apimentado” e “retrogosto amadeirado”.

A ficha de avaliação foi construída em escala não estruturada de 9 cm variando de “fraco” a “forte”. A partir dos resultados obtidos, os perfis sensoriais das aguardentes foram determinados (Figuras 51).

1. intensidade da cor amarela

fraco — forte

2. corpo

fraco — forte

3. aroma de etanol

fraco — forte

4. aroma de baunilha

fraco — forte

5. aroma de especiarias

fraco — forte

6. aroma amadeirado

fraco — forte

7. aroma doce

fraco — forte

8. aroma de coco

fraco — forte

9. pungência

fraco — forte

10. aveludado

fraco — forte

11. adstringência

fraco — forte

12. apimentado

fraco — forte

13. retrogosto amadeirado

fraco — forte

Figura 51 – Ficha para avaliação descritiva para as aguardentes envelhecidas

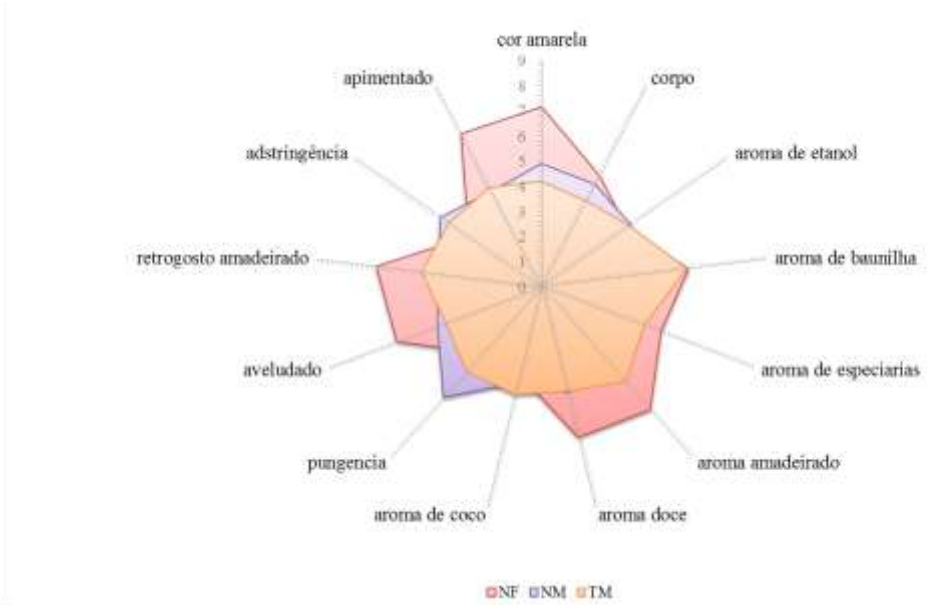


Figura 52 – Comparação dos perfis sensoriais de aguardentes envelhecidas em barris novos de carvalho francês e americano com diferentes intensidades de queima

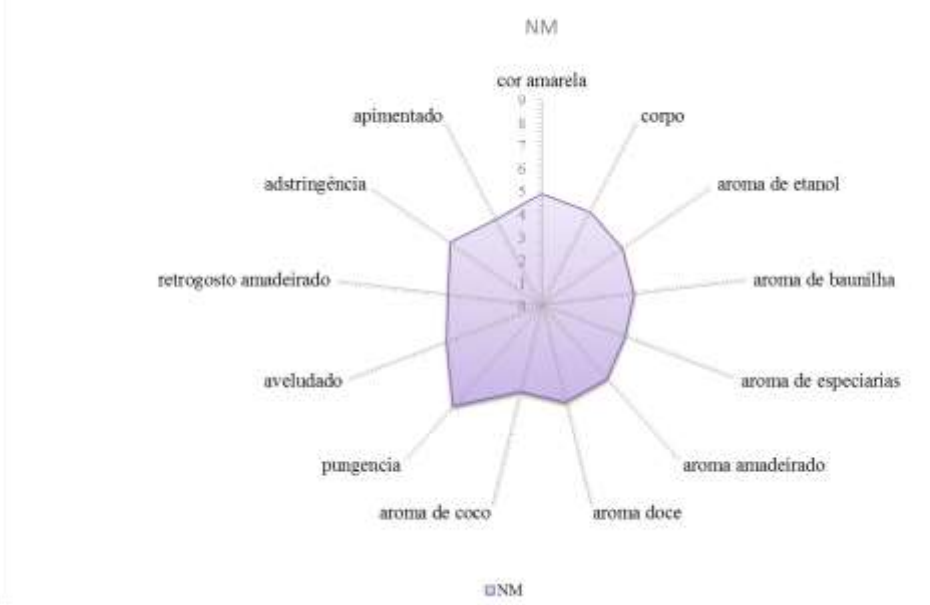


Figura 53 – Perfil sensorial de aguardente envelhecida em barris novos de carvalho francês com queima média

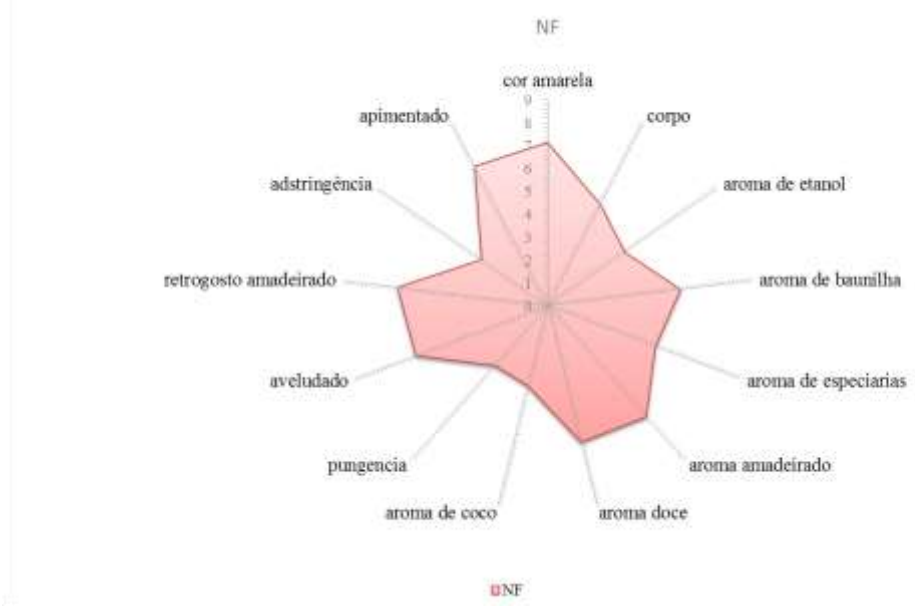


Figura 54 – Perfil sensorial de aguardente envelhecida em barris novos de carvalho francês com queima forte

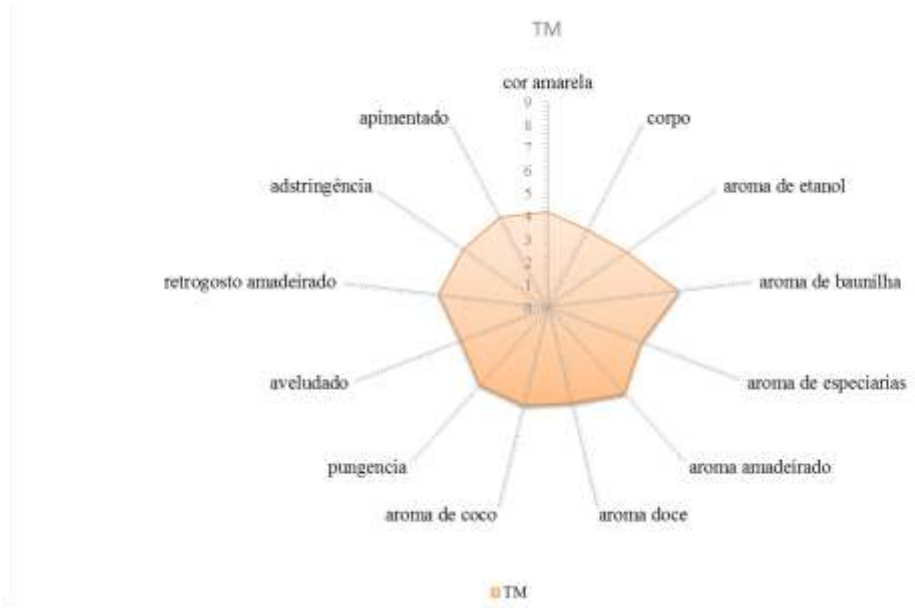


Figura 55 – Perfil sensorial de aguardente envelhecida em barris novos de carvalho americano com queima média

A descrição dos perfis sensoriais mostrou diferenças estatísticas nos descritores “cor amarela”, “aroma de especiarias”, “aroma doce”, “aveludado”, apimentado” e “retrogosto amadeirado”. Esses descritores apresentaram as maiores notas para a aguardente envelhecida em barris de carvalho francês com queima forte. A maior intensidade da queima promoveu coloração mais intensa, “aroma de especiarias” e “aroma doce” mais fortes, “aveludado” e “sensação de apimentado” mais perceptíveis e “retrogosto amadeirado” mais

prolongado. Os descritores não permitiram diferenciar as aguardentes envelhecidas em barris de carvalho americano e francês com a mesma intensidade de queima. Contudo, a maior intensidade de queima foi eficiente para diferenciar as aguardentes.

Marco, et al., (1994) avaliaram a composição química do carvalho francês e americano, e concluíram que o carvalho francês apresentou maiores concentrações de compostos fenólicos extraíveis. A maior intensidade de queima contribuiu para ampliar as concentrações desses compostos.

Van Jaarsveld, Hattingh e Minnaar (2009) observaram que extrato de carvalho francês apresentou maiores concentrações de alguns congêneres de maturação (eugenol, furfrual, 5-hidroximetilfurfural e aldeídos aromáticos) que extrato de carvalho americano.

Segundo Singleton (1995), o aumento da intensidade da queima promove a intensificação da cor do destilado envelhecido, pelo aumento da extração de compostos fenólicos, sendo moléculas também responsáveis pelos descritores sensoriais “amadeirado”, “adocicado”, “aveludado” e “retrogosto agradável”.

Conforme abordado no capítulo 3, que acompanha a evolução dos congêneres de maturação durante o envelhecimento das aguardentes utilizadas neste estudo, a soma dos congêneres foi maior na aguardente envelhecida em barris de carvalho francês com queima forte. Essa observação é compatível com o fato das características sensoriais dos destilados envelhecidos serem dependentes da somatória de congêneres e dos extrativos da madeira (FARIA et al, 2003; MOSEDALE; PUECH, 1998) ao longo do tempo de envelhecimento.

6.4 Considerações finais

A roda sensorial desenvolvida neste estudo visa ser uma ferramenta completa de termos padronizados e organizados para a descrição da qualidade sensorial da cachaça e aguardente de cana. Pode servir como instrumento para análise simplificada na determinação de perfil descritivo rápido a partir da ativação da memória de provadores treinados, ou para formar novos provadores, a partir do treino com referências citadas pela literatura ou propostas neste capítulo. É importante adotar sempre a mesma referência para a padronização da descrição obtida.

Os perfis sensoriais das aguardentes, determinados com uso de termos da roda, mostrou diferenças estatísticas nos descritores “cor amarela”, “aroma de especiarias”, “aroma doce”, “aveludado”, apimentado” e “retrogosto amadeirado”, estes foram mais intensos para a aguardente envelhecida em barris de carvalho francês com queima forte. Os descritores não

permitiram diferenciar as aguardentes envelhecidas em barris de carvalho americano e francês com a mesma intensidade de queima.

Referências

ABREU-LIMA, T.L.; ABREU-MAIA, A.B.R.; OLIVEIRA, E.S. Efeitos sensoriais da adição de extratos de diferentes madeiras à cachaça. **Boletim CEPPA**, Curitiba, v. 23, n. 2, p. 347-360. 2005.

ALCARDE, A.R.; MONTEIRO, B.M.S.; BELLUCO, A.E.S. Composição química de aguardentes de cana-de-açúcar fermentadas por diferentes cepas de levedura *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, p. 1612-1618, 2012.

ALCARDE, A.R. **Cachaça:** ciência, tecnologia e arte. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 2014. 96p.

ARAUJO, L.D. **Análise sensorial descritiva de cachaça: proposta de um protocolo preliminar para avaliação da qualidade da bebida.** 2010. 136p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

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.

BELITZ, H.D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. **Food Chemistry**. Berlin: Springer, 2004. cap. 20, p. 892-938.

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

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

BORTOLETTO, A.M.; CORREA, A C.; ALCADE, A.R. Fatty acid profile and glycerol concentration in cachaças aged in different wood barrels. **Journal of the Institute of Brewing**, London, v. 122, n. 2, 2016 – accept for publication.

BORTOLETTO, A.M.; SILVELLO, G.C.; ALCARDE, A.R. Chemical and microbiological quality of sugar cane juice influences the concentration of ethyl carbamate and volatile congeners in cachaça. **Journal of the Institute of Brewing**, London, v. 121, p. 251–256, 2014.

BOSCOLO, M. **Estudo sobre envelhecimento de aguardente de cana de açúcar**. 1996. 83p. Dissertação (Mestrado em Quimica Analítica) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

BRAGA, V.S.A.**A influência da temperatura na condução de dois processos fermentativos para produção de cachaça.** 2006. 91p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

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

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. Análise Descritiva Quantitativa de aguardentes de cana durante o envelhecimento em tonel de carvalho. (*Quercus album L.*). **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.18, p. 169-175, 1998.

CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B. Análise descritiva quantitativa de aguardentes de cana durante o envelhecimento em tonel de carvalho (*Quercus alba L.).* **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, n. 2, p. 169-175, 1998.

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 CEPPA**, Curitiba, v. 15, p. 87–100. 1997.

CARDELLO, H.M.A.B.; FARIA, J.B. Perfil sensorial e características físico-quimicas de aguardentes comerciais brasileiras envelhecidas e sem envelhecer. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 20, n. 1, p. 87-100, 2000.

CARDELLO, H.M.A.B.; FARIA, J.B. Perfil sensorial e características físico-químicas de aguardentes comerciais brasileiras envelhecidas e sem envelhecer. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 3, p. 41-50, 2000.

CARDOSO, M.G. **Produção de aguardente de cana**. 2 ed. Lavras: Ed. UFLA, 2013. 340p.

CARVALHO, S.A. **Efeito do envelhecimento em tonéis de três sobre a qualidade sensorial da aguardente de cana-de-açúcar**. 2001. 91p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

CHATONNET, P.; DUBOURDIEU, D. Comparative study of the characteristics of American white oak (*Quercus alba*) and European oak (*Quercus petraea* and *Quercus robur*) for production of barrels used in barrel aging of wines. **American Journal of Enology and Viticulture,** Davis, v. 49, n. 1, p. 79-85, 1998.

CONNER, J. M.; PATERSON, A.; PIGGOTT, J. R. Analysis of lignin from oak casks used for the maturation of Scotch whisky**. Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 60, p. 349–353, 1992.

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.

CONNER, J.L.; PATERSON, A.; PIGGOTT, J. The distribution of lignin breakdown products through new and used cask staves. In: PIGGOTT, J.R.; PATERSON, A. **Distilled beverage flavour:** origin and development. Chichester: Ellis Horwood, 1989. cap. 15, p. 177-184.

DELARUE, J.; SIEFFERMANN, J-M. Sensory mapping using flash profile. Comparison with a conventional descriptive method for the evaluation of the flavour of fruit dairy products. **Food Quality and Preference**, New York, v. 15, p. 383–39, 2004.

DIAS, S.; MAIA, A.; NELSON, D. Efeito de diferentes madeiras sobre a composição da aguardente de cana envelhecida. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, p. 331-336, 1998.

FARIA, J.B. Correlação dos teores de enxofre com o aroma e sabor de aguardentes de cana (*Saccharum officinarum L.*) destiladas em aço inoxidável durante o envelhecimento. In: WORKSHOP DA PG DO IQSC/USP, 4, 1996. SÃO CARLOS-SP. **Livro de resumos**.São Carlos, 1996. p.45-47.

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.; BOSCOLO, M.; ISIQUE, W.D.; ODELLO, L.; FRANCO, D.W. Evaluation of Brazilian woods as an alternative to oak for cachaças aging. **European Food Research and Technology**, Heidelberg, v. 218, p. 83-87, 2003.

FURTADO, S.M B. **Avaliação sensorial descritiva de aguardente de cana (*Saccharum officinarum* L.):** influência da composição em suas características sensoriais e correlação entre as medidas sensoriais e físico-químicas. 1995. 99p. Tese (Doutorado em Ciências dos Alimentos)– Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

GARCIA, A C.; SERAFIM, F.A.T.; KEUKELEIRE, D.D.; FRANCO, D.W. Evaluation of glycerol profiles in sugarcane spirits (cachaças). **Journal of Brazilian Chemistry Society**, Campinas, v. 26, p. 57-63, 2015.

GERVASIO, A.P.G.; BORGES, E.P.; ZAGATTO, E.A.G.; REIS, B. Potentiometric flow injection determination of glycerol in distilled spirits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Davis, v. 50, p. 74–77, 2002.

HON, D.; SHIRAISHI, N. **Wood and Celullosic Chemistry**. Boca Raton: Ed CRC Press, 2000. 928p.

INSTITUTO BRASILEIRO DA CACHAÇA. Disponível em: <http://www.ibrac.net/>. Acesso em: 15 nov. 2015.

ISIQUE, W.D.; CARDELLO, H.M.; FARIA, J.B. Teores de enxofre e aceitabilidade de aguardentes de cana brasileiras. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 18, n. 3, p. 356-359, 1998.

JACK, F.R. Whiskies: Composition, sensory properties and sensory analysis. In: J. R. Piggott (Ed.) **Alcoholic beverages:** Sensory evaluation and consumer research. Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 2012 .cap. 19, p. 379-394.

JANZANTTI, N.S. **Compostos voláteis e qualidade do sabor de cachaça**. 2004. 201p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2004.

JOLLY, N.P.; HATTINGH, S. A brandy aroma wheel for Sul African brandy. **South African Journal of Enology and Viticulture**, Stellenbosch, v. 22, n. 1, p. 16-21, 2001.

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.

LENOIR, J.; RICHARD, H.; MacLEAN, C.; NOUET, M. 2013. **Le nez du Whisky**. Ed. Paris: Carnoux-en-Provence, 2013.143p.

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.

MAÇATELLI, M. **Determinação do perfil sensorial de amostras comerciais de cachaça**. 2006. 126 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista“ Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2006.

MAGNANI, B.D. **Estudo Comparativo das Características Sensoriais do Rum e da Cachaça.** 2009. 105p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2009.

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

MARCELLINI, P.S. **Análise descritiva quantitativa de aguardentes de cana (Saccharum spp) comerciais e destiladas em alambiques de cobre e aço-inoxidável.** 2000.77p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista “ Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2000.

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.

MASSON, G.; GUICHARD, E.; FOURNIER, N.; PUECH, J.-L. Stereoisomers of beta-methyl-gamma-octalactone. 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.

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

MORAES, J.S. **Estudo comparativo das características sensoriais do rum e da cachaça**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, UNESP, Araraquara-SP, 2004.

MOREIRA, R.F.A.; NETTO, C.C.; DE MARIA, C.A.B. A fração volátil das aguardentes de cana produzidas no Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, p. 1819–1826, 2012.

MOSEDALE, J R. Effects of oak wood on the maturation of alcoholic beverages with particular reference to whiskey. **Forestry,** Grosvenor Lane, v. 68, n. 3, p. 203-230, 1995.

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

MUNÕZ, A.M.; CIVILLE, G.V.; CARR, B.T. **Sensory evaluation in quality control**. NewYork: Van Nostrand Reinhold, 1992. 240p.

NASCIMENTO, E.S.P.; CARDOSO, D.R., FRANCO, D. . Quantitative ester analysis in cachaça and distilled spirits gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Davis, v. 56, p. 5488-5493, 2008.

NIKÄNEN, L.; NIKÄNEN, I. **Distilled beverages.** Volatile compounds in food and beverages. New York: Mercel dekker, 1991. 784p.

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.

NÓBREGA, I.C.C.; PEREIRA, J.A.P.; PAIVA, J.E.; LACHENMEIER, D.W. Ethyl carbamate in pot still cachaças (Brazilian sugar cane spirits): Influence of distillation and storage conditions. **Food Chemistry**, Reading, v. 117, p. 693-697, 2009.

ODELLO, L.B.; BRACHESCHI, G.P.; SEIXAS, F.R.; SILVA, A.A.; GALINARO, C.A.; FRANCO, D.W. Avaliação sensorial de cachaça. **Química Nova**, São Paulo, v. 7, p. 1839-1844, 2009.

PIGGOT, J.R. Selection of terms for Descriptive Analysis. In: LAWLESS, H.T.; KLEIN, B.P. **Sensory Science Theory and Applications in Foods.** New York: Marcel Dekker, 1991. cap. 4, p. 339-351.

PIGGOTT, J.R.; CONNER, J.M. Whiskies. In: LEA, A. G.H.; PIGGOTT, J. R. **Fermented beverage production**; New York: Klumer Academic/Plenum Publishers, 2003. v. 1, cap. 11, p. 239-262.

PIGGOTT, J.R.; PATERSON, A. The contributions of the process to flavor in Scotch malt whisky. In: PIGGOTT, J.R.; PATTERSON, A. (Ed.) **Distilled beverage flavor**: recent developments. New York: VCH, 1989. 352p.

PINHEIRO, S.H.M. **Avaliação sensorial das bebidas aguardente de cana industrial e cachaça de alambique**. 2010, 129p .Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

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

RODRIÄGUEZ, A.L.; LEZ-HERNAÄ NDEZ, L.G.; ROSA, A.B.; MINAKATA, P E.; LOÄPEZ, M. G. Characterization of volatile compounds of mezcal, an ethnic alcoholic beverage obtained from agave salmiana**. Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Davis, v. 54, p. 1337−1341, 2006.

ROTA, M. **Estudo comparativo entre cachaça de alambique e cachaça bidestilada envelhecidas em tonéis de carvalho**. 2012, 106p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Araraquara, 2012.

ROTA, M.B.; PIGGOTT, J.R.; FARIA, J.B. Sensory profile and acceptability of traditional and double distilled cachaça aged in oak casks. **Journal of the Institute of Brewing**, London, v. 119, p. 251-257, 2013.

SAVCHUK, S.A.; KOLESO, G.M. Chromatographic techniques in the quality control of cognacs and cognac spirits. **Journal of Analytical Chemistry**, Tortola, v. 60, n. 8, p. 752-771, 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.

SOUZA, L. M.; ALCARDE, A. R.; LIMA, F. V.; BORTOLETTO, A. M. **Produção de cachaça de qualidade**. Piracicaba, Ed. USP/ESALQ/Casa do Produtor Rural, 2013. 72p.

SOUZA, M.D.C.A. **Identificação, quantificação e comparação das substâncias químicas responsáveis pelos aromas da cachaça de alambique e do rum comercial tratados pelo processo de irradiação.** 2006. 137p**.** Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Nuclear) – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares (IPEN). Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2006.

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM - SAS. Sas/Qc software: usage and reference. 2nd ed. Cary, 1996.

STONE, H.; SIDEL, J. **Sensory evaluation practices**. New York: academic Press, 1993. 338p.

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

SUOMALAINEN, H.; LEHTONEN, M. Production of aroma compounds by yeast. **Journal of the Institute of Brewing**, London, v. 85, p. 149-156, 1979.

TOLEDO, J.F.A.; FARIA, J.B. Teores de dimetilsulfeto estimados pelo método Níquel-Raney e aceitabilidade de amostras de cachaça. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v.15, n. 1, p. 51-54, 2004.

VAN JAARSVELD, F P.V.; HATTINGH, S.; MINNAAR, P. Rapid induction of aging character in brandy products – Part II. Influence of type of oak. **South African Journal of Enology and Viticulture**, Stellenbosch, v. 30, n. 1, p. 16-23, 2009.

VILELA, A.F. **Estudo da adequação de critérios de boas práticas de fabricação na avaliação de fábricas de cachaça de alambique**. 2005. 96p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

YOKOTA, S.R.C. **Avaliação sensorial descritiva de cachaça envelhecida por 18 a 24 meses: contribuição para um protocolo de qualidade da bebida**. 2005. 104p. Tese**(**Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

YOKOTA, S.R.C. **Qualidade sensorial e físico-química de cachaças envelhecidas em recipientes de carvalho e de algumas madeiras brasileiras.** 2002. 121p. Dissertação (Mestrado Ciência de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2002.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Parecer do comitê de ética em pesquisas 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

Ilmª. Srª.
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,

Profª. Drª. Maria Elisa de P. E. Garavello
Coordenadora do CEP/ESALQ

ANEXOS

Anexo A - Tabelas de resultados apresentados no capítulo 2

Concentração de etanol (% v/v) nas aguardentes envelhecidas em barris de carvalho durante 24 meses

Amostras	0	1	3	6	9	12	15	18	21	24
NM	58,37 ± 0,32	56,60 ± 0,87	57,01 ± 0,56	56,41 ± 1,41	55,46 ± 1,71	57,50 ± 0,97	56,93 ± 0,47	57,17 ± 0,47	56,69 ± 0,69	56,73 ± 0,61
NF	58,37 ± 0,32	57,37± 1,35	56,49± 0,77	57,05 ± 0,40	55,71 ± 3,67	56,88 ± 0,97	57,11 ± 0,51	57,16 ± 0,68	56,59 ± 0,92	56,31 ± 0,86
TM	58,37 ± 0,32	56,81 ± 1,47	56,51 ± 0,68	56,53 ± 0,41	56,42 ± 0,58	56,55 ± 0,26	57,12 ± 0,82	56,97 ± 0,51	56,20 ± 0,44	56,56 ± 0,49

Concentração de cobre (mg/L) nas aguardentes envelhecidas em barris de carvalho durante 24 meses

Amostras	0	1	3	6	9	12	15	18	21	24
NM	2,88	2,43	2,32	2,09	1,96	1,68	1,83	1,72	1,65	1,59
NF	2,88	2,56	2,46	2,01	1,93	1,58	1,58	1,53	1,43	1,46
TM	2,88	2,49	2,27	2,03	1,75	1,63	1,67	1,63	1,61	1,53

*os desvios foram entre 0,02 e 0,14.

Congêneres voláteis detectados por cromatografia gasosa (GC-FID) em mg/100mL de álcool anidro (AA)

	Tempo	Acetaldeído	Acetato de Etila	Metanol	sec-butanol	1-propanol	Isobutanol	1-butanol	Isoamílico	Ácido Acético
	Legislação Brasil (2005)	Máx 30	Máx 200	Máx 20	Máx 10	-	-	Máx 3	-	Max 150
Inicial	0	12,58±0,36	53,85±3,37	2,59±0,02	0,61±0,01	44,62±0,25	34,01±0,32	0,76±0,08	129,33±1,43	41,14±3,04
NM	1	13,81 ± 4,93	47,06 ± 16,23	2,29 ± 2,05	0,85 ± 0,25	58,55 ± 16,12	43,97 ± 11,95	1,18 ± 0,33	167,31 ± 48,21	63,43 ± 7,38
	3	11,42 ± 1,33	31,55 ± 4,64	4,06 ± 0,766	0,60 ± 0,06	43,27 ± 2,34	32,53 ± 2,15	0,88 ± 0,09	121,63 ± 6,75	76,22 ± 8,07
	6	15,98 ± 4,30	64,35 ± 18,12	3,98 ± 1,88	0,64 ± 0,21	48,12 ± 13,57	34,75 ± 10,34	0,98 ± 0,28	125,63 ± 39,70	91,66 ± 13,64
	9	18,63 ± 1,26	78,48 ± 5,66	3,90 ± 1,86	0,64 ± 0,03	46,74 ± 1,53	35,57 ± 1,47	0,92 ± 0,02	135,00 ± 4,91	95,02 ± 10,20
	12	19,79 ± 1,18	84,87 ± 8,13	5,10 ± 0,57	0,64 ± 0,03	47,36 ± 2,36	35,99 ± 1,43	0,93 ± 0,04	135,83 ± 7,86	103,35 ±10,92
	15	20,32 ± 0,51	96,92 ± 6,97	4,52 ± 1,04	0,66± 0,03	46,33 ± 0,55	35,68 ± 0,50	0,93 ± 0,02	133,17 ± 3,81	104,42 ± 10,30
	18	20,84 ± 0,79	99,65 ± 7,83	5,72 ± 1,45	0,65± 0,03	46,29 ± 1,24	35,21 ± 0,71	0,94 ± 0,03	134,04 ± 5,36	114,07 ± 9,88
	21	22,78 ± 0,53	111,45 ± 7,13	5,52 ± 1,77	0,68 ± 0,04	48,29 ± 0,40	37,05 ± 0,99	0,97 ± 0,01	139,58 ± 2,84	115,50 ± 8,60
	24	29,60a ± 2,33	119,14a± 9,17	5,48a±1,48	0,68a ± 0,02	48,88a ± 0,98	37,72a ± 0,69	0,99a ± 0,03	142,25a ± 4,92	114,90b ± 9,02
NF	1	19,55 ± 4,55	62,67 ± 12,57	1,13 ± 2,11	1,17 ± 0,26	77,03 ± 15,18	58,22 ± 11,31	1,57 ± 0,34	220,65 ± 45,13	76,54 ± 10,01
	3	11,50 ± 0,25	30,42 ± 1,56	4,73 ± 0,26	0,57 ± 0,04	42,48 ± 0,34	31,55 ± 0,65	0,84 ± 0,01	118,99 ± 3,13	85,18 ± 4,65
	6	17,79 ± 1,76	89,68 ± 6,42	4,12 ± 0,53	0,67 ± 0,08	46,62 ± 2,86	33,87 ± 2,40	0,89 ± 0,07	122,08 ± 9,44	97,40 ± 12,39
	9	17,15 ± 0,24	79,67 ± 8,9	4,73 ± 1,52	0,61 ± 0,02	45,34 ± 0,81	34,33 ± 0,54	0,90 ± 0,02	131,39 ± 4,34	100,25 ± 9,43
	12	18,80 ± 0,40	83,42 ± 1,83	5,90± 0,28	0,61 ± 0,03	45,93 ± 0,53	34,74 ± 0,68	0,91 ± 0,01	132,08 ± 3,44	109,57 ± 7,88
	15	19,76 ± 0,40	98,21 ± 3,17	4,41 ± 0,75	0,65 ± 0,02	46,57 ±0,75	35,41 ± 0,60	0,94 ± 0,02	134,27 ± 3,93	109,76 ± 10,54
	18	20,49 ± 0,71	95,26 ± 6,61	6,36 ± 1,18	0,66 ± 0,03	46,43 ± 0,63	35,48 ± 0,74	0,94 ± 0,01	133,97 ± 3,08	125,50 ± 11,02
	21	22,12 ± 0,72	112,69 ± 6,66	6,78 ± 0,38	0,68 ± 0,04	48,52 ± 0,24	37,04 ± 0,91	0,98 ± 0,01	139,85 ± 2,31	121,48 ± 10,76
	24	25,84a ± 0,40	121,19a ± 3,17	7,15a ± 0,75	0,69a ± 0,02	49,13a ± 0,75	37,67a ± 0,60	0,99a ± 0,02	142,51a ± 3,93	123,32b ± 10,54
TM	1	18,81 ± 6,75	73,30 ± 16,36	3,90 ± 2,50	0,72 ± 0,23	52,59 ± 16,08	39,62 ± 12,24	1,05 ± 0,33	150,79 ± 47,0	105,60 ± 17,66
	3	13,29 ± 1,95	38,49 ± 7,71	5,72 ± 2,10	0,75 ± 0,08	52,08 ± 5,50	39,44 ± 4,36	1,04 ± 0,11	147,34 ± 14,84	95,37 ± 5,93

6	17,87 ± 2,19	69,09 ± 6,03	4,96 ± 0,41	0,68 ± 0,10	54,28 ± 4,86	36,75 ± 3,37	0,95 ± 0,10	143,37 ± 15,75	107,86 ± 8,60
9	16,65 ± 0,59	75,92 ± 1,51	5,88 ± 0,44	0,65 ± 0,04	45,73 ± 0,14	34,86 ± 0,71	0,90 ± 0,01	131,62 ± 2,32	111,15 ± 5,60
12	18,36 ± 0,31	81,08 ± 0,78	6,21 ± 0,40	0,63 ± 0,02	45,75 ± 0,78	34,86 ± 0,50	0,91 ± 0,02	131,03 ± 3,98	120,77 ± 5,34
15	19,23 ± 0,50	90,17 ± 2,97	5,05 ± 1,15	0,65 ± 0,04	45,47 ± 0,72	34,90 ± 0,63	0,92 ± 0,02	130,30 ± 3,61	126,17 ± 6,35
18	20,47 ± 0,68	97,71 ± 2,78	6,05 ± 1,71	0,66 ± 0,02	45,90 ± 0,95	35,49 ± 0,53	0,93 ± 0,01	131,34 ± 4,51	135,71 ± 2,91
21	21,47 ± 0,74	104,47 ± 7,45	6,79 ± 1,98	0,68 ± 0,04	48,30 ± 0,16	42,86 ± 9,65	0,98 ± 0,01	139,79 ± 2,44	131,37 ± 5,28
24	24,75a ± 0,64	115,08a ± 2,10	7,99a ± 0,17	0,68a ± 0,03	48,78a ± 0,16	37,46a ± 0,65	0,98a ± 0,01	141,36a ± 2,81	132,24a ± 6,02

a, b, c = Teste de Tukey ($p \geq 0,05$).

Congêneres voláteis (continuação)

	Tempo de envelhecimento (meses)	Álcoois superiores[1]	Furfural + 5-HMF[2]	Coeficiente de congêneres[3]
	Legislação Brasil (2005)	Máx 360	Máx 5	200-650
	0	207,96 ± 2,00	2,19 ± 0,05	320, 31 ± 8,06
NM	1	269,85 ± 76,28	5,02 ± 1,06	399,18 ± 13,99
	3	197,45 ± 11,26	6,82 ± 1,92	323,46 ± 4,63
	6	208,51 ± 63,61	7,16 ± 2,02	541,65 ± 14,00
	9	217,32 ± 7,91	7,18 ± 2,01	416,64 ± 4,64
	12	219,20 ± 11,67	7,15 ± 1,92	434,37 ± 5,44
	15	215,18 ±4,86	7,40 ± 2,43	448,75 ± 4,70
	18	215,53 ±7,30	7,46 ± 2,05	463,27 ± 4,87
	21	224,92 ± 5,39	7,22 ± 3,15	487,37 ± 5,02
	24	228,84a ± 12,25	8,05c ± 3,14	506,02a ± 5,80
NF	1	355,91 ± 71,62	11,24 ± 2,19	525,92 ± 14,06
	3	193,04 ± 4,13	15,92 ± 3,79	336,07 ± 3,29
	6	355,22 ± 14,72	16,64 ± 3,99	626,74 ± 6,58
	9	211,07 ± 5,71	16,70 ± 3,84	424,84 ± 4,67
	12	212,77 ± 4,65	15,08 ± 2,77	439,67 ± 3,86
	15	216,25 ± 5,28	14,98 ± 3,61	463,37 ± 5,09
	18	215,87 ± 6,17	15,62 ± 3,32	479,10 ± 5,27
	21	225,42 ± 4,24	16,54 ± 1,75	505,03 ± 4,24

	24	229,32a ± 6,59	16,16a ± 3,55	522,97a ± 5,25
TM	1	243,02 ± 75,33	8,86 ± 1,52	449,61 ± 8,09
	3	238,88 ± 24,72	12,25 ± 1,85	398,29 ± 13,20
	6	344,41 ± 23,99	12,59 ± 1,79	621,84 ± 6,45
	9	212,23 ± 3,17	12,64 ± 1,82	428,60 ± 6,43
	12	211,66 ± 5,26	12,48 ± 1,70	444,36 ± 2,62
	15	210,67 ± 4,96	11,51 ± 1,43	462,81 ± 3,02
	18	212,73 ± 6,00	12,20 ± 1,51	484,87 ± 2,84
	21	230,95 ± 4,45	12,84 ± 2,12	507,89 ± 4,95
	24	227,60a ± 3,49	13,57b ± 2,20	521,22a ± 3,13

[1] Soma de 1-propanol, isobutanol e álcool isoamílico (Brasil, 2005) [2] Analisados por cromatografia líquida (congêneres de maturação) [3] Soma de acetaldeído, acetato de etila, metanol, álcoois superiores, ácido acético, furfural e 5-hidroximetilfurfural (5-HMF). a, b, c = Teste de Tukey ($p \geq 0,05$).

Concentração de carbamato de etila (µg/L) nas aguardentes envelhecidas em barris de carvalho durante 24 meses

	0	3	6	9	12	15	18	21	24
NM	70,40	68,18	64,29	67,94	69,80	70,27	69,42	66,75	65,82
	5,14	4,86	6,82	3,78	6,16	6,17	7,13	2,99	2,11
NF	68,40	69,10	66,28	69,50	67,81	70,83	71,62	63,33	65,83
	5,14	5,99	6,24	3,37	4,15	6,28	3,78	1,36	2,97
TM	72,20	68,11	63,63	61,47	62,87	68,31	75,21	61,35	68,50
	5,14	8,41	6,93	2,34	2,84	5,73	8,33	6,52	3,28

Anexo B - Tabelas de resultados apresentados no capítulo 3

Intensidade de cor (Absorbância à 420nm) nas aguardentes envelhecidas em barris de carvalho durante 24 meses

	0	1	3	6	9	12	15	18	21	24
NM	0,00	0,22	0,41	0,57	0,67	0,77	0,91	1,12	1,09	1,16
NF	0,00	0,27	0,59	0,83	0,95	1,09	1,29	1,46	1,58	1,68
TM	0,00	0,22	0,45	0,58	0,67	0,91	0,87	0,98	0,94	1,00

*os desvios foram entre 0,01 e 0,21.

Concentração de compostos fenólicos totais (mg/L) nas aguardentes envelhecidas em barris de carvalho durante 24 meses

	0	1	3	6	9	12	15	18	21	24
NM	0	2,23	4,41	4,98	7,97	7,43	7,61	8,15	8,80	9,19
NF	0	2,44	5,22	5,45	8,56	8,43	8,79	9,75	9,90	10,13
TM	0	2,18	4,13	4,19	7,23	6,38	6,88	7,89	8,12	8,23

*os desvios foram entre 0,05 e 1,02.

Concentração de glicerol nas aguardentes envelhecidas em barris de carvalho durante 24 meses

	0	3	6	9	12	18	21	24
NM	1,96 ± 0,18	27,59 ± 2,18	35,05 ± 2,39	41,88 ± 2,75	45,65 ± 2,29	51,75 ± 1,68	57,72 ± 3,39	64,83 ± 3,80
NF	1,96 ± 0,18	24,12 ± 1,25	36,43 ± 1,74	40,57 ± 3,40	44,50 ± 4,13	51,08 ± 2,41	56,26 ± 3,82	67,87 ± 4,13
TM	1,96 ± 0,18	26,78 ± 2,86	39,07 ± 3,14	46,81 ± 3,89	43,69 ± 3,85	50,43 ± 3,76	60,61 ± 3,43	70,74 ± 3,82

Congêneres de maturação (mg/L) determinados por cromatografia líquida (HPLC – UV).

	Tempo de envelhecimento (meses)	Ácido gálico	5-HMF	Furfural	Ácido vanílico	Ácido siríngico	Vanilina	Siringaldeído	Coniferaldeído	Sinapaldeído
NM	0	nd	nd	12,81±0,31	nd	Nd	nd	nd	nd	nd
	3	2,57±0,47	6,42±1,55	32,47±9,42	5,79±3,43	0,52±0,05	0,83±0,30	4,02±1,54	1,68±0,24	1,98±0,44
	6	9,22±1,96	6,89±1,53	33,48±9,87	5,34±3,23	1,84±0,39	2,45±0,35	6,32±1,80	6,79±1,08	12,55±3,30
	9	10,11±2,10	6,86±1,46	32,95±9,74	7,04±2,32	1,90±0,43	2,61±0,39	7,13±1,98	2,55±2,87	11,73±4,74
	12	10,98 ±1,93	7,36 ±1,62	33,75c±9,44	7,29 ±2,51	2,39 ±0,49	3,33 ±0,70	7,28 ±2,28	1,97 ±0,31	9,86 ±2,93
	15	13,33 ± 2,48	7,19 ± 2,19	34,89 ± 11,62	6,50 ± 1,85	3,81 ± 1,69	3,15 ± 0,85	7,23 ± 1,69	1,75 ± 0,28	2,43 ± 0,59
	18	13,76 ± 1,89	7,24 ± 1,68	35,42 ± 10,06	4,82 ±1,53	3,49 ± 0,70	4,20 ± 0,97	6,40 ± 1,63	1,81 ± 0,35	2,12 ± 0,49
	21	18,69 ± 6,03	7,79 ± 2.02	33,12 ± 15,86	5,63 ± 2,34	3,61 ± 0,90	5,70 ± 2,57	10,37 ± 2,44	2,58 ± 1,44	2,71 ± 1,30
	24	15,98a ± 4,16	7,71c ± 1,93	37,98c ± 15,87	5,52b ± 1,74	3,34b ± 0,80	5,31b ± 1,52	11,03b ± 2,02	1,72b ± 0,30	2,52b ± 0,60
NF	0	nd	nd	12,81±0,31	nd	Nd	nd	nd	nd	Nd
	3	2,36±0,37	11,50±1,71	78,44±19,74	14,32±3,14	2,56±0,20	2,91±0,31	8,77±0,41	1,85±0,10	2,77±0,14
	6	8,16±1,67	13,10±2,06	81,85±20,72	11,44±9,16	3,55±0,35	3,68±0,18	12,08±0,50	9,59±0,55	20,84±1,68
	9	9,95±1,74	12,27±1,41	80,77±20,02	16,39±4,20	3,85±0,47	4,00±0,12	13,77±0,72	2,56±0,70	22,09±2,07
	12	11,82 ±2,23	12,61 ±1,08	73,17 ±14,70	13,49 ±2,43	4,68 ±0,67	5,27 ±0,35	14,57 ±0,99	2,62 ±0,20	14,06 ±2,19
	15	13,49 ± 2,05	12,60 ± 3,15	72,92 ± 17,45	11,97 ± 4,98	5,52 ± 1,12	5,26 ± 1,28	14,79 ± 3,92	2,77 ± 0,40	3,89 ± 0,77
	18	16,01 ± 2,76	13,89 ± 2,08	75,31 ± 16,88	9,32 ± 1,15	6,22 ± 1,94	5,97 ± 1,40	15,01 ± 3,29	2,57 ± 0,49	3,49 ± 0,86
	21	17,09 ± 0,53	14,92 ± 1,57	78,66± 8,35	9,45 ± 0,40	7,87 ± 1,35	7,98 ± 0,78	19,78 ± 2,07	2,93 ± 0,09	4,04 ± 0,23
	24	13,74a ± 5,77	14,75a ± 2,20	76,24a ± 17,89	9,93a ± 4,63	7,95a ± 1,88	7,87a ± 1,21	21,64a ± 3,38	2,72a ± 0,15	4,24a ± 0,52
TM	0	nd	nd	12,81±0,31	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	3	3,04±1,28	9,85±1,12	59,35±9,38	14,26±1,50	2,10±0,36	2,58±0,30	8,98±2,01	2,04±0,21	3,00±0,22
	6	7,00±3,53	10,38±1,25	60,78±8,90	12,56±5,45	2,78±0,30	4,91±4,17	11,68±2,20	9,84±0,94	20,68±1,31
	9	7,37±3,88	10,84±1,18	60,51±9,14	14,89±1,37	3,38±0,58	3,69±0,54	13,62±2,63	2,38±0,25	20,91±2,19
	12	8,16 ±4,52	10,49 ±0,90	60,07 ±8,73	13,89 ±2,20	3,98 ±0,61	4,62 ±0,66	15,11 ±3,58	2,76 ±0,21	14,00 ±1,93
	15	6,65 ± 3,30	10,14 ± 0,85	55,61 ± 7,35	11,47 ± 0,59	6,13 ± 0,93	4,86 ± 0,80	17,85 ± 3,13	2,82 ± 0,36	5,29 ± 2,12
	18	9,26 ± 4,13	10,85 ± 0,92	58,63 ± 7,68	9,92 ± 0,41	5,60 ± 0,97	6,63 ± 1,12	18,45 ± 2,30	2,74 ± 0,17	3,71 ± 0,26
	21	15,26 ± 1,48	11,99 ± 1,72	60,19 ± 10,19	9,04 ± 0,29	5,93 ± 0,88	6,71 ± 0,30	17,95 ± 2,69	3,08 ± 0,06	3,81 ± 0,17
	24	12,94a ± 1,27	12,21b ± 1,39	64,53b ± 11,07	8,17a ± 1,03	6,98a ± 0,34	6,89b ± 0,79	19,53a ± 3,08	2,66a ± 0,04	3,97a ± 0,01

a, b, c = Teste de Tukey ($p \geq 0,05$).

Soma dos congêneres de maturação das aguardentes envelhecidas

Meses	1	3	6	9	12	15	18	21	24
NM	48,38 ± 5,22	56,35 ± 3,94	88,94 ± 2,61	83,12 ± 3,89	84,20 ± 4,47	80,27 ± 5,58	79,26 ± 3,14	90,20 ± 4,88	91,10 ± 4,22
NF	92,44 ± 3,86	126,58 ± 3,24	168,12 ± 6,65	167,48 ± 7,38	153,46 ± 6,76	143,19 ± 8,90	147,78 ± 5,43	162,72 ± 5,71	159,08 ± 7,17
TM	80,45 ± 5,37	106,25 ± 5,82	144,86 ± 4,78	140,36 ± 6,42	135,22 ± 7,59	120,82 ± 6,16	125,78 ± 5,98	133,95 ± 4,97	137,88 ± 5,11

Taxa de evolução dos congêneres de maturação durante 12 e 24 meses de envelhecimento

	Período	AG	5-HMF	F	AV	AS	VN	SG	CN	SP	Coeficiente
NM		4,267a	1,145a	1,039a	1,258a	4,561a	4,004a	1,812a	1,168a	4,979a	1,496a
NF	Ano 1	5,013a	1,096a	0,933a	1,081a	1,830b	1,813b	1,662a	1,413a	5,080a	1,230a
TM		2,683b	1,065a	1,012a	0,974a	1,897b	1,791b	1,682a	1,349a	4,670a	1,265a
	Média e desvio	3,99 ± 1,19	1,10 ± 0,04	0,99 ± 0,06	1,10 ± 0,14	2,76 ± 1,56	2,54 ± 1,27	1,72 ± 0,08	1,31 ± 0,13	4,91 ± 0,21	1,33 ± 0,14
NM		1,199a	1,071a	1,089a	0,849a	0,878b	1,684a	1,527a	0,980a	1,035a	1,135a
NF	Ano 2	1,162a	1,170a	1,042a	0,641a	1,699a	1,495a	1,485a	1,039a	0,302b	1,031a
TM		1,586a	1,164a	1,074a	0,588a	1,752a	1,490a	1,293a	0,964a	0,284b	1,036a
	Média e desvio	1,32 ± 0,23	1,14 ± 0,06	1,07 ± 0,02	0,69 ± 0,14	1,44 ± 0,49	1,56 ± 0,11	1,43 ± 0,12	0,99 ± 0,04	0,54 ± 0,43	1,07 ± 0,06
NM		6,209a	1,199a	1,170a	0,952a	6,369a	6,387a	2,745a	1,021a	1,271a	1,618a
NF	Anos 1 e 2	5,826a	1,282a	0,972a	0,693b	3,109b	2,709b	2,469a	1,469a	1,532a	1,268a
TM		4,254b	1,240a	1,087a	0,573b	3,324b	2,669b	2,175a	1,300a	1,324a	1,311a
	Média e desvio	5,43± 1,04	1,24 ± 0,04	1,08 ± 0,10	0,74 ± 0,19	4,27 ± 1,82	3,92 ± 2,13	2,46 ± 0,29	1,26 ± 0,23	1,38 ± 0,14	1,40 ± 0,19

Comparação das relações entre os congêneres de maturação: 12 e 24 meses de envelhecimento com resultados da literatura

Relações	Cachaça NM 12 meses	Cachaça NF 12 meses	Cachaça TM 12 meses	Cachaça NM 24 meses	Cachaça NF 24 meses	Cachaça TM 24 meses	Armagnac (Puech, 1988)	Whisky escocês (Ayllot & MacKenzie, 2010)	Whisky bourbon (MacNamara et al, 2001)	Brandies (van Jaarveld et al 2009)
SG/SP	0,74	1,04	1,08	4,39	5,10	4,92			6,5	
AS/SG	0,33	0,32	0,26	0,30	0,37	0,36				
VN/CN	1,69	2,01	1,68	3,09	2,89	2,60			2,3	
AV/VN	2,19	2,94	3,00	1,04	1,26	1,19	1,0	0,6		0,4
SG/VN	2,19	2,77	3,27	2,08	2,75	2,83	1,4-2,5	1,7-2,5	1,7	2,8
AS/AV	0,33	0,30	0,29	0,61	0,80	0,85	1,5			2,3
AG/VN	3,30	2,24	1,76	3,01	1,74	1,88	0,1-0,3			1,7

SG: siringaldeído; SP: sinapaldeído; AS: ácido siríngico, VN: vanilina; CN: coniferaldeído; AV: ácido vanílico, AG: ácido gálico.

Comparação da composição média de congêneres de maturação em 12 e 24 meses de envelhecimento com bebidas destiladas envelhecidas

Congêneres de maturação	Cachaça NM 12 meses	Cachaça NF 12 meses	Cachaça TM 12 meses	Cachaça NM 24 meses	Cachaça NF 24 meses	Cachaça TM 24 meses	Whiskies (Ayllott & MacKenzie, 2010)	Cognacs (Viriot et al, 1993)
Ácido gálico	10,98	11,82	8,16	15,98	13,74	12,94	-	22,0
Furfural	33,75	73,17	60,07	37,98	76,24	64,53	16,5	-
Vanilina	3,33	5,27	4,62	5,31	7,87	6,89	2,8	5,8
Ácido vanílico	7,29	15,49	13,89	5,52	9,93	8,17	1,8	3,1
Siringaldeído	7,28	14,57	15,11	11,03	21,64	19,53	5,1	10,9
Ácido siríngico	2,39	4,68	3,98	3,34	7,95	6,98	2,5	4,0

Anexo C - Tabelas de resultados apresentados no capítulo 4

Teor alcoólico e cor nas amostras antes e após a interação com as lascas de madeira de carvalho

	Teor alcoólico (%v/v)	Cor (Abs 420 nm)
Inicial	56,02 ± 0,52	nd
CA	55,3 ± 0,18	0,32 ± 0,02
CE	55,4 ± 0,34	0,42 ± 0,05
CAA	41,2 ± 0,13	0,31 ± 0,03
CEA	41,1 ± 0,21	0,43± 0,01

Compostos fenólicos totais (mg/L) amostras antes e após a interação com as lascas de madeira de carvalho

Tempo (semanas)	CA	CAA	CE	CEA
Inicial	nd	nd	nd	nd
1	2,54 ± 0,15	2,44 ± 0,03	2,96 ± 0,14	2,98 ± 0,10
2	2,39 ± 0,11	2,56 ± 0,15	2,99 ± 0,03	3,18 ± 0,07
3	2,48 ± 0,05	2,74 ± 0,12	3,15 ± 0,08	3,1 ± 0,06
4	2,48 ± 0,05	2,66 ± 0,02	3,02 ± 0,06	3,21 ± 0,13
5	2,56 ± 0,10	2,71 ± 0,16	2,99 ± 0,12	3,31 ± 0,15
6	2,51 ± 0,11	2,83 ± 0,14	3,09 ± 0,06	3,52 ± 0,02
7	2,59 ± 0,02	2,8 ± 0,07	3,21 ± 0,18	3,67 ± 0,12
8	2,57 b ± 0,08	2,96 b ± 0,10	3,57 a ± 0,12	3,76 a ± 0,05

Congêneres voláteis detectados por cromatografia gasosa (GC-FID) das amostras de cachaça maturada com lascas de madeira de carvalho francês e americano, com e sem aeração (em mg/100mL)

	Acetaldeído	Acetato de Etila	Metanol	sec-butanol	1-propanol	Iso-Butanol	1-butanol	Iso Amílico	Ácido Acético	Álcoois superiores	Congeneres
Inicial	9,97	31,08	1,36	0,53	25,39	20,22	0,17	73,91	22,07	119,54	184,03
1- CA	8,49	25,61	1,03	0,35	25,16	19,25	0,16	74,44	29,13	118,85	183,11
2- CA	7,06	22,47	1,50	0,35	25,48	19,46	0,17	73,48	24,84	118,42	174,29
3- CA	7,05	24,07	1,49	0,35	24,73	18,78	0,13	70,89	27,08	114,4	174,09
4- CA	7,23	23,29	1,66	0,37	25,70	19,67	0,17	74,07	26,44	119,44	178,06
5- CA	7,39	23,80	1,73	0,36	25,56	19,58	0,17	73,69	26,70	118,83	178,45
6- CA	7,58	24,25	1,76	0,36	25,57	19,55	0,17	73,59	26,82	118,71	179,12
7- CA	7,72	25,79	1,73	0,37	26,22	20,06	0,19	75,47	26,83	121,75	183,16
8- CA	7,55 a	24,84 a	1,71 a	0,36 a	25,68 a	19,66 a	0,18 a	74,02 a	26,42 b	119,36 a	179,88 a
1- CE	6,91	23,34	1,54	0,40	25,90	19,85	0,18	74,86	27,12	120,61	179,52
2- CE	7,21	22,87	1,22	0,36	25,86	19,79	0,16	74,65	27,27	120,3	178,87
3- CE	7,36	23,76	1,69	0,36	25,55	19,57	0,17	73,64	26,56	118,76	178,13
4- CE	7,29	22,76	1,72	0,36	25,56	19,58	0,17	73,75	26,73	118,89	177,39
5- CE	7,43	22,96	1,65	0,35	25,34	19,33	0,17	73,14	24,83	117,81	174,68
6- CE	7,69	24,73	1,75	0,36	25,70	19,67	0,17	73,92	26,69	119,29	180,15
7- CE	8,00	25,25	1,01	0,36	25,91	19,81	0,17	74,72	26,85	120,44	181,55
8- CE	7,93 a	25,49 a	1,65 a	0,35 a	25,65 a	19,62 a	0,17 a	73,82 a	26,42 b	119,09 a	180,58 a
1- CAA	3,92	11,27	1,60	0,35	25,54	19,6	0,16	75,78	27,57	120,92	165,28
2-CAA	2,81	7,17	1,63	0,34	25,33	19,39	0,16	77,13	28,81	121,85	162,27
3- CAA	0,86	5,78	1,18	0,29	22,86	16,68	0,17	66,759	29,15	106,299	143,269
4- CAA	0,89	2,93	1,38	0,33	24,36	18,55	0,15	77,79	30,36	120,70	156,26
5-CAA	0,53	2,28	1,22	0,32	23,94	18,12	0,15	77,90	30,87	119,96	154,86
6- CAA	0,11	1,90	1,24	0,30	23,40	17,51	0,14	77,50	31,70	118,41	153,36
7- CAA	Nd	1,55	1,06	0,29	22,70	16,75	0,13	77,33	33,02	116,78	152,41
8-CAA	Nd b	1,4 b	0,99 b	0,25 b	21,44 b	15,41 b	0,12 a	74,41 a	33,61 a	111,26 a	147,26 b

1- CEA	4,32	12,4	1,33	0,36	25,5	19,52	0,16	75,70	26,96	120,72	165,73
2- CEA	2,70	6,38	1,58	0,34	24,99	19,14	0,16	76,44	26,86	120,57	158,09
3- CEA	1,20	5,76	1,52	0,31	23,61	17,66	0,11	71,34	29,66	112,61	150,75
4- CEA	0,98	2,73	1,24	0,31	23,6	17,94	0,15	75,77	26,63	117,31	148,89
5- CEA	0,53	2,14	1,12	0,29	23,18	17,47	0,14	75,91	28,81	116,56	149,16
6- CEA	Nd	1,73	1,10	0,28	22,2	16,43	0,13	73,82	27,79	112,45	143,07
7- CEA	Nd	1,61	0,94	0,27	22,32	16,36	0,12	76,67	33,39	115,35	151,29
8- CEA	Nd b	1,44 b	0,95 b	0,24 b	20,75 b	14,83 b	0,12 a	72,88 a	33,09 a	108,46 a	143,94 b

*os desvios foram: sec-butanol e 1-butanol = entre 0,02 e 0,06; metanol = entre 0,03 e 0,97; acetaldeído = entre 0,14 e 1,71; acetato de etila, ácido acético, 1-propanol e isopropanol = entre 0,52 e 3,71; álcool isoamílico = entre 2,81 e 4,97; álcoois superiores = entre 2,83 e 9,62; total congêneres = entre 7,51 e 15,09.

Nd: não determinado (abaixo do Limite de Detecção – LD do método cromatográfico).
a, b, c = Teste de Tukey ($p \geq 0,05$).

Congêneres de maturação determinados por cromatografia líquida (HPLC-UV) das amostras de cachaça maturada com lascas de madeira de carvalho francês e americano, com e sem aeração (em mg/L).

	Ácido Gálico	5-HMF	Furfural	Ácido Vanílico	Ácido Siríngico	Vanilina	Siringaldeído	Coniferaldeído	Sinapaldeído	furf + 5hmf	soma de congêneres
Inicial			0,46							0,46	
Tempo de contato (semanas)											
1- CA	2,81	0,57	1,23	2,22	0,77	0,38	3,04	0,64	1,01	1,8	12,67
2- CA	2,96	0,52	1,22	2,15	0,70	0,43	3,68	0,58	0,85	1,74	13,09
3- CA	2,80	0,27	0,89	1,93	0,88	0,44	3,51	0,55	0,98	1,16	12,25
4- CA	3,24	0,31	0,93	1,89	0,78	0,43	4,14	0,46	0,84	1,24	13,02
5- CA	3,08	0,28	0,95	1,81	0,82	0,43	4,11	0,58	0,84	1,23	12,9
6- CA	2,68	0,29	0,97	1,83	0,86	0,41	4,23	0,76	0,95	1,26	12,98
7- CA	3,04	0,30	0,95	1,74	0,81	0,37	4,23	0,73	1,05	1,25	13,22
8- CA	3,14a	0,28a	0,96a	1,79a	0,83a	0,37b	3,99b	0,76a	1,04a	1,24a	13,16a
1- CE	4,85	0,46	0,97	2,02	0,66	0,84	5,6	0,54	1,00	1,43	16,94
2- CE	3,33	0,35	0,96	2,11	0,82	0,84	5,86	0,62	0,94	1,31	15,83
3- CE	3,22	0,32	1,01	1,99	0,95	0,85	5,60	0,53	0,98	1,33	15,45
4- CE	3,23	0,45	0,95	2,05	0,83	0,85	7,28	0,54	1,03	1,40	17,21
5- CE	2,58	0,35	1,01	1,86	0,73	0,84	7,48	0,48	1,01	1,36	16,34
6- CE	2,12	0,42	1,05	1,74	0,73	0,83	7,30	0,54	0,97	1,47	15,7
7- CE	1,15	0,38	1,05	1,75	0,76	0,87	7,73	0,52	1,05	1,43	15,26
8- CE	1,06b	0,27a	1,03a	1,82a	0,75a	0,89a	8,02a	0,54b	1,08a	1,30a	15,46a
1- CAA	3,58	0,25	1,04	2,61	0,73	0,21	3,11	0,49	0,9	1,29	12,92
2-CAA	3,21	0,32	0,94	1,78	0,74	0,41	4,17	0,51	0,94	1,26	13,02
3- CAA	3,19	0,26	0,98	1,68	0,9	0,4	4,61	0,52	1,28	1,24	13,82
4- CAA	3,39	0,36	0,96	1,75	0,84	0,49	4,77	0,61	0,94	1,32	14,11
5-CAA	3,31	0,44	0,95	2,08	0,76	0,42	4,79	0,67	1,04	1,39	14,46
6- CAA	3,26	0,30	0,95	2,13	0,60	0,36	3,91	0,73	0,90	1,25	13,14
7- CAA	3,24	0,41	0,97	1,96	0,62	0,45	4,52	0,89	1,26	1,38	14,32

8-CAA	3,21a	0,31a	0,93a	1,93a	0,69a	0,46b	4,78b	0,79a	1,13a	1,24a	14,23a
1- CEA	5,68	0,33	1,03	2,03	0,89	0,95	5,80	0,57	1,1	1,36	18,38
2- CEA	2,22	0,31	0,99	1,85	0,74	1,03	7,48	0,60	1,08	1,30	16,3
3- CEA	2,00	0,33	0,95	1,72	0,80	0,99	7,18	0,62	1,07	1,28	15,66
4- CEA	1,71	0,42	1,05	2,04	0,77	1,00	8,10	0,48	1,17	1,47	16,74
5- CEA	1,70	0,32	1,06	1,94	0,82	1,07	8,52	0,48	1,19	1,38	17,10
6- CEA	1,36	0,32	1,03	1,96	0,93	1,07	8,65	0,47	1,08	1,35	16,87
7- CEA	1,35	0,3	1,08	1,84	0,89	0,98	9,23	0,42	1,26	1,38	17,35
8- CEA	1,30b	0,30a	1,09a	2,10a	0,80a	1,04a	8,89a	0,49b	1,13a	1,39a	17,14a

a, b, c = Teste de Tukey ($p \geq 0,05$).
Os desvios foram: 5-hidroximetilfurfural, ácido siríngico, furfural, vanilina, coniferaldeído e sinapaldeído = entre 0,01 e 0,27; ácido vanílico, siringaldeído e ácido gálico = entre 0,14 e 1,92; para a soma de congêneres = 0,54 e 4,26.

Anexo D - Tabela de resultados apresentados no capítulo 6

Resultados obtidos com avaliação sensorial descritiva das aguardentes envelhecidas

Aguardentes	cor amarela	corpo	aroma de etanol	aroma de baunilha	aroma de especiarias	aroma amadeirado	aroma doce	aroma de coco	pungência	aveludado	retrogosto amadeirado	adstringência	apimentado
NM	4,9 b	4,6 a	4,33 a	4,1 a	3,92 b	4,31 b	4,36 b	3,9 a	5,88 a	4,45 b	4,14 b	4,88 a	4,28 b
NF	7,15 a	4,98 a	4,12 a	5,88 a	5,07 a	6,54 a	6,16 a	3,6 a	3,51 a	6,18 a	6,63 a	3,51 a	6,88 a
TM	4,19 b	3,833 a	4,24 a	5,83 a	4,36 b	5,04 b	4,3 b	4,42 a	4,49 a	4,08 b	4,82 b	4,49 a	4,47 b