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

**Influência do termotratação na composição química da madeira de
amburana (*Amburana cearensis*), bálsamo (*Myroxylon balsamum*) e carvalho
(*Quercus sp.*) e o impacto no aroma de uma solução modelo de cachaça**

Marcelo Machado Leão

**Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Recursos Florestais com opção em Tecnologia
de Produtos Florestais**

Piracicaba

2006

Marcelo Machado Leão

Engenheiro Agrônomo

**Influência do termotratação na composição química da madeira de
amburana (*Amburana cearensis*), bálsamo (*Myroxylon balsamum*) e carvalho
(*Quercus sp.*) e seu impacto no aroma de uma solução modelo de cachaça**

Orientador:

Prof. Dr. **JOSÉ OTÁVIO BRITO**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em
Recursos Florestais, com opção em Tecnologia de Produtos
Florestais

Piracicaba

2006

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP

Leão, Marcelo Machado

Influência do termotratamento na composição química da madeira de amburana (*Amburana cearensis*), bálsamo (*Myroxylon balsamum*) e carvalho (*Quercus sp.*) e o impacto no aroma de uma solução modelo de cachaça / Marcelo Machado Leão. - - Piracicaba, 2006.

85 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2006.

1. Amburana 2. Aroma 3. Bálsamo 4. Cachaça – Envelhecimento 5. Carvalho
6. Extrativo de madeira 7. Química da madeira 8. Tratamento térmico I. Título

CDD 674.134

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

Aos meus pais, pelo carinho e compreensão, à minha irmã, pela força, aos meus amigos, familiares e, principalmente, à presença de Deus em todos os momentos...

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos colegas, professores e funcionários do Departamento de Ciências Florestais da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – ESALQ/USP, que me acolheram e contribuíram para realização desse trabalho em especial:

Ao Professor Doutor José Otávio Brito pela valiosa oportunidade fornecida, pela prova de confiança, amizade e orientação ao longo do trabalho.

À Professora Doutora Márcia Ortiz Mayo Marques, do Instituto Agrônomo/IAC, pelo apoio, colaboração e extrema atenção indispensáveis à realização deste projeto.

À Professora Doutora Helena Maria André Bolini Cardello, da Universidade de Campinas/UNICAMP, pela colaboração aos trabalhos de análise sensorial.

À Professora Doutora Marta Helena Fillet Spoto, pelo apoio à execução das análises sensoriais.

À pesquisadora Doutora Natália Soares Janzanti, pelas sugestões, colaborações e atenção dispensada essencial ao desenvolvimento do projeto.

Aos funcionários, Regina e Udemilson do Laboratório de Química, Celulose e Energia, pela extrema atenção.

Aos amigos, Fernando, Gláucia, Francismara, Talita e Ricardo do Laboratório de Química, Celulose e Energia.

À minha querida avó Maria Machado César Leão, por todos os ensinamentos.

Ao meu pai e amigo José Flávio Machado Leão, pelos conselhos.

À minha mãe Regina Machado Leão, pela compreensão.

À minha irmã Maria, pela especial atenção, indispensável à realização do trabalho.

Ao meu amigo Luiz Armando Cancilieri Junior, pela amizade.

Ao meu amigo Capitão Gustavo Gabriel Aquino Santos, pelo apoio e amizade.

À Fundação de Amparo e Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento do projeto de pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela cessão da bolsa de estudos.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE FIGURAS	10
1 INTRODUÇÃO	12
2 DESENVOLVIMENTO.....	14
2.1 Revisão bibliográfica.....	14
2.1.1 História da tanoaria.....	14
2.1.2 Processo de envelhecimento de bebidas alcoólicas.....	15
2.1.3 Principais propriedades da madeira ligada à tanoaria	16
2.1.3.1 Química da madeira	16
2.1.3.2 Cor	19
2.1.3.3 Aroma e sabor.....	19
2.1.3.4 Densidade	20
2.1.3.5 Textura.....	20
2.1.3.6 Higroscopicidade.....	21
2.1.4 Caracterização da madeira usada em tanoaria.....	21
2.1.4.1 O uso do carvalho	22
2.1.4.2 Aspectos da anatomia, morfologia e fisiologia do carvalho	26
2.1.4.3 Composição química da madeira do carvalho.....	27
2.1.5 Outras espécies usadas em tanoaria no Brasil	35
2.1.5.1 Amburana	35
2.1.5.2 Bálsamo	35
2.1.6 Tratamentos da madeira	35
2.1.6.1 Secagem da madeira	35
2.1.6.2 Termotratamento da madeira.....	37
2.2. Material e métodos	41
2.2.1 Material	41
2.2.2 Métodos	42
2.2.2.1 Caracterização do material	42

2.2.2.2 Termotratamento da madeira	43
2.2.2.3 Preparo da solução modelo de cachaça e extração dos compostos da madeira.....	45
2.2.2.4 Composição química das madeiras	45
2.2.2.5 Análise da solução modelo de cachaça	45
2.2.2.6 Análise sensorial.....	47
2.3 Resultados e Discussão.....	49
2.3.1 Seleção das espécies arbóreas	49
2.3.2 Caracterização do material	49
2.3.3 Termotratamento da madeira.....	53
2.3.4 Composição química das madeiras.	54
2.3.5 Avaliação da solução modelo de cachaça.....	57
2.3.6 Análise sensorial	63
3 CONCLUSÕES	65
REFERÊNCIAS	67
APÊNDICES	77

RESUMO

Influência do termotratação na composição química da madeira de amburana (*Amburana cearensis*), bálsamo (*Myroxylon balsamum*) e carvalho (*Quercus sp.*), e o impacto no aroma de uma solução modelo de cachaça

Neste trabalho foi avaliado o efeito do termotratação na composição química de madeiras utilizadas na confecção de tonéis e o impacto no aroma de uma solução modelo de cachaça, que apresentasse características físico-químicas desta bebida. As madeiras foram avaliadas quanto à composição química em suas formas original e termotratada. Extratos hidroalcoólicos foram obtidos em cada madeira representando a solução modelo de cachaça e em seguida, foram analisados instrumental e sensorialmente, para comprovar o efeito do termotratação. As espécies *Amburana cearensis* Fr. Allem. (amburana) e *Myroxylon balsamum* (L.) Harms. (bálsamo) foram selecionadas, de acordo com pesquisa junto a produtores de cachaça e fabricantes de tonéis, como fornecedoras das madeiras mais utilizadas para envelhecimento de cachaça, mas ainda, sem a prática sistemática do termotratação, durante a confecção do barril. O carvalho (*Quercus sp.*) foi selecionado como padrão de referência no envelhecimento de bebidas. Em relação à anatomia da madeira, a principal distinção encontrada foi a maior presença de tilos nos vasos do carvalho e a melhor distinção das zonas dos anéis de crescimento da madeira, por ser uma espécie de clima temperado. As densidades das madeiras apresentaram valores próximos para a amburana e carvalho, sendo o bálsamo uma madeira mais densa. As análises químicas efetuadas nas madeiras nativas mostraram um comportamento esperado próximo ao do carvalho (*Quercus sp.*). Os teores de lignina solúvel diminuíram, e os de lignina insolúvel aumentaram proporcionalmente à massa total da madeira. Os extrativos totais diminuíram em todas as madeiras termotratadas. A cromatografia em fase gasosa mostrou a formação de alguns compostos e a degradação de outros durante o termotratação da madeira. Na análise sensorial houve diferença significativa entre as amostras termotratadas e não termotratadas, para as três madeiras, em relação ao aroma das soluções. No teste de preferência olfativo, carvalho, amburana e bálsamo termotratados e carvalho sem termotratação foram os mais preferidos, sem diferenças significativas entre si.

Palavras-chave – Amburana, Aroma, Bálsamo, Cachaça – Envelhecimento, Carvalho, Extrativo de madeira, Química de madeira, Tratamento Térmico.

ABSTRACT

Influence of termotreatment in the chemical composition of the wood of amburana (*Amburana cearensis*), bálsamo (*Myroxylon balsamum*) and oak (*Quercus sp.*) and their impact in the aroma of a cachaça's solution model

On this work the effect of the termotreatment was evaluated in the chemical composition of wood that have already been used in the making of barrels and its impact in the aroma of a solution model that represents the main physiochemical conditions of this drink. The woods were appraised, as the chemical composition in their termotreated or not forms. The hydroalcoholic extracts obtained in each wood were analyzed instrumental and sensorially to prove the effect of the termotreatment on the wood. The s *Amburana cearensis* species Fr. Allem. (amburana) and *Myroxylon balsamum* (L.) Harms. (bálsamo) were selected, as a research according to producers of white rum and manufacturers of barrels, as being suppliers of the wood often used for cachaça's aging, and still, without the systematic practice of the termotreatment, during the making of a barrel. The Oak (*Quercus sp.*) was selected as a refference standard in drinks aging. Due to the wood's anatomy, the main found distinction was that there were lots of larger thilos presence in the vases Oak's vases Nevertheless the best distinction of the growing ring zones of Oaks due to temperate climate. The wood's density showed close values for the amburana and oak, being the bálsamo a denser wood. The chemical analyses showed a next behavior to the of the oak (*Quercus sp.*). The values of soluble lignin decreased, and the one of insoluble lignin, proportionally increased. The totals extractive decreased in all of the termotreated wood. It could be noticed decrease in the holocellulose tenors for all of the wood explained by the hemicellulose degradation. The chromatography in gaseous phase showed the formation of some composed and the degradation of others during the termotreatment of the wood. In the sensorial analysis for the three woods there was significant difference among the termotreated samples and no termotreated in relation to the aroma of the solutions. On the preferably smell test, the oak, amburana, and bálsamo termotreated and oak without it burns were the most favorite ones, with no significant differences amongst themselves.

Keywords - Amburana, Aroma, Bálsamo, Cachaça -Aging, Carvalho, Extractive of the wood, Chemistry of the wood, Thermal Treatment.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Diferentes categorias de queima da madeira para envelhecimento de bebidas.....	39
Tabela 2 –	Principais compostos da madeira do carvalho (<i>Quercus p.</i>).....	40
Tabela 3 –	Estabelecimentos comerciais fornecedores das amostras de madeira.....	41
Tabela 4 –	Descrição das principais características anatômicas das madeiras.....	50
Tabela 5 –	Valores médios de densidade básica.....	52
Tabela 6 –	Valores médios de umidade da madeira.....	52
Tabela 7 –	Valores médios para perda de massa durante o termotratoamento.....	53
Tabela 8 –	Teores médios de lignina insolúvel.....	54
Tabela 9 –	Teores médios de lignina solúvel.....	55
Tabela 10 –	Teores médios de extrativos totais.....	56
Tabela 11 –	Teores médios da coloração na solução modelo de cachaça.....	57
Tabela 12 –	Teores médios de extrato seco na solução modelo de cachaça.....	58
Tabela 13 –	Teores médios de polifenóis na solução modelo de cachaça.....	59
Tabela 14 –	Principais compostos presentes na solução de amburana.....	61
Tabela 15 –	Principais compostos presentes na solução de bálsamo.....	61
Tabela 16 –	Principais compostos presentes na solução de carvalho.....	61
Tabela 17 –	Soma das notas atribuídas pelos provadores aos diferentes tratamentos....	64
Tabela 18 –	Ordenação das preferências de aroma das amostras.....	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Composição média dos principais constituintes da madeira	16
Figura 2 -	Classificação básica da composição química da madeira.....	19
Figura 3 -	Ocorrência do carvalho no mundo.....	23
Figura 4 -	Ocorrência de <i>Quercus robur</i> na Europa.....	24
Figura 5 -	Ocorrência de <i>Quercus petraea</i> na Europa.....	24
Figura 6 -	Aspecto da fisionomia do carvalho <i>pédonculé</i> (<i>Quercus robur</i> L.).....	24
Figura 7 -	Aspecto da fisionomia do carvalho <i>sessile</i> (<i>Quercus petraea</i> L.).....	25
Figura 8 -	Estrutura dos principais aldeídos fenólicos.....	29
Figura 9 -	Estrutura dos principais ácidos fenólicos livres.....	30
Figura 10 -	Estrutura química das principais cumarinas.....	31
Figura 11 -	Estruturas básicas da vescalagina e castalagina.....	32
Figura 12 -	Isômeros da β -metil- γ -octalactona.....	34
Figura 13 -	Principais compostos voláteis odorantes.....	34
Figura 14 -	Amostra de aduela utilizada no experimento.....	42
Figura 15 -	Forno usado para termotratamento das amostras de madeira.....	43
Figura 16 -	Amostras de madeira termotratadas e não-termotratadas.....	44
Figura 17 -	Fluxograma de trabalho.....	48
Figura 18 -	Frequências de uso de madeiras para envelhecimento por marcas comerciais de cachaça.....	49
Figura 19 -	Microfotografia da espécie <i>Amburana cearensis</i>	50
Figura 20 -	Microfotografia da espécie <i>Myroxylom balsamum</i>	51
Figura 21 -	Microfotografia da espécie <i>Quercus sp.</i>	51
Figura 22 -	Valores médios de densidade básica.....	52
Figura 23 -	Teores médios de umidade.....	53

Figura 24 - Valores médios para perda de massa após o termotratarmento.....	54
Figura 25 - Valores médios de lignina insolúvel.....	55
Figura 26 - Valores médios de lignina solúvel.....	56
Figura 27 - Valores médios de extrativos totais.....	57
Figura 28 - Variação da coloração das soluções de cachaça.....	58
Figura 29 - Variação do extrato seco das soluções de cachaça.....	59
Figura 30 - Variação dos polifenóis totais na solução de cachaça.....	60

1 INTRODUÇÃO

A qualidade das bebidas alcoólicas é julgada pela sua cor, aroma e sabor. Essas características sensoriais, além de dependerem da matéria-prima utilizada e das condições industriais de fermentação e destilação, estão, também, intimamente ligadas ao seu processo de envelhecimento.

O armazenamento de vinhos e destilados em barris de madeira proporcionam sensíveis melhorias ao produto. Essas mudanças são decorrentes de uma série de reações químicas e físicas verificadas durante o tempo e as condições da estocagem.

Dessa forma, durante a produção de bebidas envelhecidas, sua qualidade pode ser influenciada pelos seguintes fatores:

- Compostos formados durante o processo de fabricação do destilado (originados da matéria-prima, fermentação e destilação).
- Compostos extraídos diretamente da madeira durante seu contato com a bebida alcoólica.
- Compostos formados por reações que ocorrem com base na interação de elementos da madeira e o destilado durante o tempo de armazenagem.

Existem muitos fatores que podem influenciar o processo de envelhecimento. São alguns deles: tempo de contato da bebida com a madeira, tamanho do tonel e número de vezes de sua reutilização, grau alcoólico da bebida, condições do ambiente e, principalmente, a espécie arbórea da qual é proveniente a madeira.

Geralmente, no Brasil, como no resto do mundo, a principal madeira utilizada para a confecção de barris destinados ao envelhecimento de vinhos e aguardentes é proveniente do carvalho, espécie arbórea do gênero *Quercus*. A árvore é tradicionalmente utilizada, devido as suas propriedades físicas e anatômicas, bem como às reconhecidas características sensoriais adquiridas pelos uísques, conhaques, runs e aguardentes, após serem envelhecidos em tonéis feitos com essa madeira.

Por outro lado, a inviabilidade do cultivo do carvalho em nosso país, e seu elevado preço de importação (US\$ 1000,00/m³ – agosto/2005), justificam a necessidade de se buscar novas alternativas para sua substituição no envelhecimento da cachaça e outras bebidas alcoólicas.

Um aspecto importante a se levar em conta no envelhecimento de bebidas é a operação de queima aplicada às aduelas dos barris. Esse termotratoamento é necessário para dar forma aos tonéis, bem como para modificar as estruturas moleculares da madeira, possibilitando a melhor 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 armazenado.

Este trabalho teve como principal objetivo avaliar o efeito do termotratoamento aplicado durante a confecção de tonéis de madeiras nativas do Brasil e sua influência no aroma de uma solução modelo de cachaça envelhecida, tendo como padrão de referência a madeira do carvalho (*Quercus sp.*). Para tanto, foram tomadas duas espécies nativas do Brasil, já usadas com bastante frequência para essa finalidade (Amburana – *Amburana cearensis* Fr. Allem. e Bálsamo - *Myroxylon balsamum* L.), porém, sem aplicação sistemática do termotratoamento, efetuando-se comparações com o carvalho (*Quercus sp.*) – referência mundial para o envelhecimento de bebidas alcoólicas.

As amostras de madeira foram caracterizadas quimicamente, antes e após o termotratoamento. Em seguida, foram submetidas à ação de uma solução hidroalcoólica modelo de cachaça e avaliada química e sensorialmente, procurando qualificar os principais compostos voláteis provenientes das madeiras e suas transformações decorrentes do tratamento térmico efetuado.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Revisão bibliográfica

2.1.1 História da tanoaria

Os primeiros tonéis começaram a ser utilizados na conservação de bebidas alcoólicas a partir do século I d.C. Inicialmente, eram destinados ao armazenamento e transporte de cerveja pela civilização celta. Este povo era formado por tribos de homens rústicos que, para sobreviverem, dedicavam-se à caça e à pesca. Eles nada sabiam sobre o envelhecimento de bebidas.

Essa civilização nórdica vivia nas proximidades de vastos maciços florestais, principais fontes de sua alimentação. Assim, naturalmente, o emprego da madeira, abundante e próxima, impôs-se como principal fonte de matéria-prima não só para esse povo, mas como para muitos outros que habitavam a Europa.

Sabe-se, no entanto, que a civilização greco-romana, instalada no litoral mediterrâneo, próximo ao Oriente, onde cultura da vinha expandiu-se e prosperou usava a ânfora (do grego: que se carrega por duas alças) para transporte do vinho. Assim, durante anos, vários povos, como os fenícios e os gregos, e, principalmente, os romanos, dominaram o comércio da costa mediterrânea, transportando azeite de oliva, perfume e vinho em ânforas. Nessa região, muito seca, as áreas florestadas eram raras e os recursos hídricos muito preciosos (VIVAS, 1998).

Com o declínio do Império Romano, os gauleses constataram as vantagens e os inconvenientes dos dois tipos de recipientes disponíveis. Os barris, menos frágeis, mais fáceis de manipular e empilhar podiam ser rolados no transporte, eram mais resistentes a fortes pressões, e, ainda, suportavam choques. Em contrapartida, as ânforas eram frágeis e delicadas, por isso, acabaram caindo em desuso, e os recipientes de madeira passaram ser os preferidos. Dessa forma, com o tempo, os tonéis adquiriram importante papel no transporte dos mais diversos produtos de origem artesanal, agrícola, agroindustrial, e, até mesmo, industrial (BRUNET, 1925).

Segundo Guilo, Montavon e Rouxel (2001), por ser fácil de transportar, de capacidade fixa e impermeável a líquidos, a madeira sempre representou um bom meio de estocagem de mercadorias, alimentos, e até mesmo, para estocagem de água.

Com o tempo, os amantes do vinho descobriram que, por causa do transporte e armazenamento em barricas de madeira (principalmente, quando eram levadas em navios),

algumas alterações ocorriam nas bebidas, melhorando sua qualidade. Surgia assim, a primeira noção de envelhecimento de vinhos e aguardentes (VIVAS, 1998).

Hoje em dia, esse processo de interação das bebidas alcoólicas com a madeira constitui uma etapa tão importante como a fermentação ou destilação que modifica positivamente a composição química e a qualidade sensorial do produto final.

2.1.2 Processo de envelhecimento de bebidas alcoólicas

A composição química das bebidas alcoólicas é modificada através de sua estocagem em recipientes de madeira. Geralmente, todas as etapas do preparo de bebidas destiladas são determinantes, e podem influenciar o desenvolvimento dos aromas, mas as bebidas recém-destiladas possuem gosto picante e odor pungente, sendo necessário o processo de envelhecimento, ou maturação em tonéis de madeira, para tornar desejável o seu aroma e paladar, e ainda, para desenvolver sua coloração típica (CARDELLO; FARIA, 1998, 2000).

No caso das aguardentes, amostras envelhecidas foram melhores aceitas quando comparadas às amostras não-envelhecidas (CARDELLO; FARIA, 2000). Além disso, com o decorrer do tempo de envelhecimento, novas características sensoriais foram desenvolvidas, como aroma e sabor de madeira, doçura, aroma de baunilha, coloração amarela e a diminuição significativa da agressividade e do aroma e sabor alcoólico (CARDELLO; FARIA, 1998).

Os efeitos do envelhecimento de bebidas alcoólicas são numerosos e complexos, mas podem ser reagrupados em duas grandes categorias:

- Os compostos liberados pela madeira na bebida: conferem um impacto principalmente olfativo, quando se usam barricas novas (MARSAL; SARRE, 1987; BOIDRON et al., 1988; MAGA, 1989; PUECH; MAGA, 1993; VIVAS, 1998). Os principais compostos extraídos da madeira do tonel pelos destilados são: óleos voláteis, substâncias tânicas, açúcares e glicerol, ácidos orgânicos não voláteis, esteróides que modificam o aroma, o sabor e a coloração da bebida (CARDELLO; FARIA, 2000). Esse efeito está diretamente relacionado à composição química da madeira que será colocada em contato com a bebida alcoólica.

- As reações que ocorrem durante o tempo de envelhecimento: são reações principalmente de oxi-redução, possibilitadas devido à porosidade da madeira. Essas reações geram uma interação entre as moléculas liberadas pela madeira e as presentes nas bebidas alcoólicas. Daí, a principal necessidade do tempo de envelhecimento, controle da adeg

(luminosidade, temperatura, umidade, etc.), número de reutilizações do tonel para a estabilização e controle da qualidade da bebida (VIVAS, 1997).

2.1.3 Principais propriedades da madeira ligadas à tanoaria

2.1.3.1 Química da madeira

Segundo Brito e Gomes da Silva (2005), a madeira caracteriza-se como um material constituído fundamentalmente por compostos de elevado grau de polimerização e peso molecular (celulose, hemiceluloses e lignina), os quais são considerados como os verdadeiros responsáveis pela morfologia e estrutura da madeira. Os compostos de baixo peso molecular (extrativos e componentes minerais) representam apenas uma pequena parcela e, muitas vezes, são considerados como simples acessórios da madeira em termos estruturais, mas com um importante papel no envelhecimento das bebidas, pois estes compostos livres, são os extraídos diretamente da madeira pelo contato com a bebida alcoólica (VIVAS, 1998). A distribuição dos principais compostos da madeira pode ser observada na Figura 1.

Figura 1 - Composição média dos principais constituintes da madeira (BRITO; GOMES DA SILVA, 2005)

A composição química da madeira pode ser classificada da seguinte forma (Figura 2):

a.) Componentes fundamentais: são aqueles que aparecem em toda e qualquer madeira e sem os quais ela perde sua identidade. Na sua quase totalidade, esses constituintes são de natureza orgânica e não podem ser removidos pela ação de qualquer solvente, sem que haja a conseqüente destruição de sua estrutura. Os polissacarídeos insolúveis em água são os principais

representantes dos compostos fundamentais da madeira, incluindo, principalmente, a celulose e as hemiceluloses.

- Polissacarídeos

- Celulose: É o constituinte mais abundante nos vegetais, representando 40% da massa de madeira de carvalho seca (MASSON; PUECH; MOUTOUNET, 1996). Nos vegetais superiores aparece, principalmente, sob forma de fibras. A origem química da celulose é baseada na glicose, que corresponde a um monossacarídeo com seis átomos carbonos (hexose) em sua estrutura, onde ocorrem cinco grupos hidroxílicos alcoólicos e um grupo aldeídico (aldose). O grau de polimerização da celulose varia, principalmente, em função da matéria-prima, do método de isolamento etc. É comum considerar sua oscilação entre 5.000 e 10.000. Estima-se que as cadeias de celulose na molécula nativa de uma fibra são compostas de até 10.000 anéis de glicose, o que resultaria em um peso molecular de cerca de $1,6 \times 10^6$ e um comprimento de cerca de 5 μm (BRITO; GOMES DA SILVA, 2005). Geralmente, não são degradadas com a ação do calor durante a confecção dos tonéis. Assim, suas estruturas permanecem intactas as temperaturas de até 250°C (VIVAS, 1996).

- Hemiceluloses: As hemiceluloses representam cerca de 25% da composição de matéria seca da madeira (JOSELEAU, 1980). São compostas de cadeias mais curtas que as celulosas e sua terminologia é complexa, sendo reagrupada em polissacarídeos. Juntamente com a celulose, formam a fração da madeira denominada holocelulose, segundo Brito e Gomes da Silva (2005).

Essa classe de moléculas se diferencia da celulose, principalmente, porque elas são solúveis em soluções alcalinas diluídas, hidrolisam-se pela ação de ácidos diluídos a quente, produzindo outros monossacarídeos além da glicose, por possuírem baixo grau de polimerização e, conseqüentemente, pequeno peso molecular.

O termo *polioses* tem sido também empregado para referir-se às hemiceluloses, porque, na formação de suas cadeias, ocorrem diversos tipos de açúcares. O grau de polimerização médio dessas moléculas está compreendido entre 150 e 200, e seu peso molecular entre 15.000 e 25.000. As hemiceluloses podem ser resultado da polimerização de vários tipos de açúcares, sendo os mais comuns: D-glicose, D-manose, D-galactose, D-xilose e L-arabinose.

Uma particularidade das hemiceluloses do tipo pentosanas é a de produzir pentoses através da hidrólise. A partir das pentoses, pode-se obter o furfural, um importante aldeído aromático identificado nas bebidas envelhecidas. Em tanoaria, as hemiceluloses são uma das

principais precursoras de moléculas voláteis odorantes, após a queima da madeira durante a confecção dos tonéis (MASSON; PUECH; MOUTOUNET, 1996).

- Polifenóis

- Lignina: Segundo alguns autores, e de acordo com os métodos de extração empregados, a lignina representa cerca de 25 a 30% do peso seco da madeira. A lignina encontra-se incrustada nas paredes celulares, estando, na grande maioria, localizadas nas paredes primárias (VIVAS, 1998). É um polímero tridimensional, cuja maior parte é formada pela copolimerização de dois álcoois fenilpropanóicos (MONTIES, 1992).

A lignina possui a propriedade de se prender às fibras da celulose, bem como de ocupar os espaços intercelulares, tornando, assim, a parede rígida e impermeável. Representa importante papel no desempenho das funções de sustentação e condução dos vegetais (MASSON; PUECH; MOUTOUNET, 1996).

Assim sendo, ela constitui um polímero natural que apresenta grandes dificuldades para o estudo e conhecimento de sua estrutura química. Atualmente, não existem dúvidas de que a lignina é composta apenas por carbono, hidrogênio e oxigênio.

O peso molecular da lignina nativa é indeterminado. Alguns autores consideram que exista apenas uma molécula de lignina dentro da árvore, visto que ela é um polímero desordenado, tridimensional, que forma uma rede contínua na árvore (BRITO; GOMES DA SILVA, 2005). Desde o trabalho de Klaudivitz (1952 e 1957), citado por Vivas (1998), atribuem-se às ligninas propriedades mecânicas da madeira. A característica da heterogeneidade de suas moléculas é um importante fator, que origina a grande variabilidade de composição de sua estrutura, entre as diferentes espécies do reino vegetal (BRUCCIAMACHIE; RAMOND, 1989).

b.) Componentes acidentais: são aqueles que não tomam parte essencial da formação da estrutura da madeira. São, comparativamente, compostos com baixo grau de polimerização, ou mesmo não polimerizados, e incluem as substâncias solúveis em solventes orgânicos neutros (álcool, benzeno, tolueno, éter, etc.), solúveis em água, ou que sejam arrastáveis pelo vapor d'água. Tais componentes são os chamados extrativos da madeira (BRITO; GOMES DA SILVA, 2005).

Assim, estes compostos são de extrema importância no envelhecimento das bebidas alcoólicas em tonéis de madeira, devido, principalmente, à sua solubilidade em meio hidroalcoólico.

Figura 2 - Classificação básica da composição química da madeira (BRITO; GOMES DA SILVA, 2005)

2.1.3.2 Cor

A variação de cor na madeira se deve à impregnação de diversas substâncias orgânicas nas células e nas paredes celulares (taninos, resinas, etc.), depositadas de forma mais acentuada no cerne. Pode variar de acordo com a espécie, manejo, clima, solo etc (BURGER; RICHTER, 1991).

A cor é o primeiro critério visual de apreciação da madeira, e, geralmente, está relacionada à natureza e quantidade de extrativos existentes. Dessa forma, está intimamente ligada à coloração e à qualidade final da bebida envelhecida (VIVAS, 1998).

2.1.3.3 Aroma e sabor

O aroma e o sabor da madeira são características difíceis de serem definidas e estão intimamente relacionadas, por se originarem das mesmas substâncias. Os odores e paladares

típicos apresentados por algumas madeiras devem-se à presença de certas substâncias voláteis, que se concentram, principalmente, no cerne da madeira (BURGER; RICHTER, 1991).

O conjunto de aromas da madeira, geralmente, se deve a moléculas de baixo peso molecular e transmitem importantes notas de percepção a vinhos e aguardentes. Em compensação, moléculas responsáveis pelo paladar são polimerizadas em cadeias maiores e fornecem percepções de gostos, como doce ou amargo e outras sensações, como a adstringência, causada pelos taninos (VIVAS, 1998).

2.1.3.4 Densidade

A densidade é um importante parâmetro, que visa precisar, sob um estado saturado de umidade, a massa de matéria lenhosa contida em um volume de madeira aparente (POLGE, 1966). Sua análise permite determinar a porosidade total da amostra (volume de poros em relação ao volume total da amostra), que varia de forma inversamente proporcional à densidade. Esse parâmetro é muito utilizado para a apreciação da qualidade da madeira, pois está intimamente relacionado às diversas propriedades de origem mecânicas e tecnológicas, sendo de extrema importância para a confecção e, até mesmo, para a permeabilidade do tonel (FEUILLAT; KELLER; HUBER, 1998a).

2.1.3.5 Textura

Significa a distribuição e porcentagem dos diversos elementos estruturais constituintes do lenho e do seu conjunto. Nas angiospermas, é determinada, sobretudo, pelo diâmetro dos vasos e largura dos raios. Encontramos os seguintes tipos de textura de acordo com o grau de uniformidade da madeira: grossa, média e fina. Na classificação de madeira com textura grossa são incluídas as espécies com poros grandes e visíveis a olho nu, parênquima axial contrastante, ou raios largos. São importantes condicionantes das trocas gasosas entre o meio interno e o externo do barril e, ainda, são responsáveis pela permeabilidade a líquidos da madeira (FEUILLAT; KELLER; HUBER, 1998a).

2.1.3.6 Higroscopicidade

Em razão da presença muito grande de grupos OH na molécula de celulose, ela apresenta polaridade e atrai água de soluções aquosas, daí dizer-se que a celulose é um material higroscópico. A higroscopicidade da madeira é devida ao fato de ela ser rica em celulose.

A receptividade da celulose por água é da maior importância para inúmeros aspectos de seu processamento e dos produtos dela obtidos, o mesmo podendo ser dito em relação à madeira.

Quando a fibra celulósica absorve água, ela apresenta um aumento de dimensões, principalmente, no seu diâmetro. Esta variação dimensional é chamada inchamento (*swelling*). Se uma fibra de celulose completamente seca for exposta a uma atmosfera com umidade relativa de 100%, o diâmetro pode aumentar de 20% a 25%, devido à absorção de água. Se esta fibra, em seguida, for imersa em água, seu diâmetro pode sofrer um aumento de mais 25% (BRITO; GOMES DA SILVA, 2005).

Essa é uma importante propriedade para a tanoaria, pois garante a qualidade de estanque a líquidos no tonel. A madeira destinada a essa finalidade deve estar em uma umidade de aproximadamente 10%; quando o tonel é montado e preenchido com a bebida apresenta um aumento dimensional, responsável pela retenção do conteúdo líquido (VIVAS, 1998).

2.1.4 Caracterização da madeira usada em tanoaria

A madeira, insumo básico para confecção de tonéis, é reconhecida desde os tempos antigos por fornecer extrativos às bebidas alcoólicas, bem como por elevar suas qualidades sensoriais (SINGLENTON, 1974; GLORIES, 1983; VIVAS, 1998). Desde então, a principal fonte de abastecimento dos fabricantes de tonéis tem sido as florestas de carvalho (*Quercus sp.*).

A qualidade da madeira para confecção de tonéis é influenciada por uma série de variáveis, capazes de elevar as propriedades gustativas e olfativas, bem como de alterar a cor das bebidas, à medida que são postas em contato com a parede dos barris. Tais variáveis decorreram da interação de propriedades físicas e químicas específica de cada espécie florestal (GRAFF; TCHELISTCHEFF, 1969).

Com o tempo, as espécies *Quercus robur* e *Quercus petraea* impuseram-se como as mais adaptadas ao envelhecimento das bebidas alcoólicas na Europa. Na América do Norte (Estados Unidos), utiliza-se o carvalho branco, principalmente, a espécie *Quercus alba* e algumas próximas, para a maturação de *bourbons* e alguns vinhos americanos (DOUSSOT, 2000).

2.1.4.1 O uso do carvalho (*Quercus sp.*)

No estudo da técnica de tanoaria, a primeira questão que se apresenta é por que o carvalho se impôs como a principal espécie empregada na confecção de tonéis. As razões que conduzem a essa escolha provêm de uma constatação evidente ao longo dos tempos. Esta madeira é capaz de modificar favoravelmente as características organolépticas de vinhos e aguardentes, e, assim, adquiriu a supremacia mundial, em relação ao envelhecimento de bebidas alcoólicas.

Quando examinamos as propriedades mecânicas da madeira, sua porosidade, permeabilidade, resistência, entre outras, e, mesmo, sua composição química, pode-se observar uma série de características peculiares, que juntas, formam uma espécie ideal para a etapa de maturação de bebidas alcoólicas, tais como:

- Excelente porosidade a gases, associada à impermeabilidade a fluídos líquidos;
- Possibilidade de formar uma grande variedade de moléculas odorantes que conferem às bebidas características positivas durante o tratamento térmico (queima);
- Presença de moléculas adstringentes de paladar amargo, que podem ser controladas, através da secagem da madeira;
- Interessante isolante térmico;
- Elevada resistência do material a ataques por microorganismos;
- É uma madeira dura e de difícil apodrecimento. Sua composição, pelo teor de lignina e taninos, pode explicar essa vantagem;
- Relativa leveza, que permite fabricar recipientes com maior capacidade;
- Presença de compostos aromáticos compatíveis, que elevam as qualidades gustativas e olfativas das bebidas;
- Propriedades físicas mecânicas e anatômicas como dureza, flexibilidade, resistência, disposição dos vasos, entre outras, que permitem dar a forma ao tonel.

Enfim, essas e outras características fazem do *Quercus sp.* a melhor espécie para uso em tanoaria (TARANSAUD, 1976; PONTALIER et al., 1982; FEULLAT, 1982; PUECH, 1984; VIVAS, 1998; MAGA, 1989).

O carvalho pertence à família das fagáceas. Já foram descritas mais de 800 espécies do gênero *Quercus*. Compreende, ainda, numerosos híbridos naturais provenientes de várias regiões temperadas do hemisfério norte e de algumas regiões tropicais de alta altitude. O principal ponto em comum entre as espécies é o seu fruto, chamado de bolota (JACCQUIOT, 1938).

Na Figura 3 pode ser observada a ocorrência das espécies do gênero *Quercus* no mundo e também sua inexistência no Brasil.

Figura 3 - Ocorrência do carvalho no mundo (DUSSOT, 2000)

O carvalho apresenta a seguinte classificação taxonômica:

- Reino: Vegetal
Filo: Fanerógama
Classe: Angiosperma
Ordem: Dicotiledônea
Família: Fagácea
Gênero: *Quercus*
Sub-gêneros: *Cyclobalanopsis* – Ocorre em algumas regiões tropicais e subtropicais de altitude.
Euquercus – Ocorre na América do Norte, Central, no Pacífico e na Europa.

a.) Carvalho europeu

Os carvalhos *pedunculé* (*Q. robur* L.) *sessile* (*Q. petraea* Liebl.) são as duas principais espécies destinadas à fabricação de tonéis; geralmente, são de fácil distinção, devido a numerosos critérios fenotípicos (CHATONET, 1995b). Sua ocorrência pode ser observada nas Figuras 4 e 5.

Figura 4 - Ocorrência de *Quercus robur* na Europa

Figura 5 - Ocorrência de *Quercus petraea* na Europa

A fisionomia das principais espécies usadas em tanoaria no mundo podem ser observadas nas Figuras 6 e 7.

Figura 6 - Aspecto da fisionomia do carvalho *pedunculé* (*Quercus robur* L.), segundo Dussot (2000)

Figura 7 - Aspecto da fisionomia do carvalho *sessile* (*Quercus petraea* L.), segundo Dussot (2000)

b.) Carvalho da América

A madeira de carvalho americano é utilizada há muito tempo no processo de envelhecimento de *bourbons* e de uma série de vinhos americanos (REAZIN, 1981). Hoje em dia, é crescente o uso do carvalho originário da América do Norte, em face do menor preço de aquisição de sua madeira. A denominação de carvalho branco americano engloba várias espécies, que erroneamente são chamadas de *Quercus alba*.

Stricto sensu, sua denominação carvalho branco aparece na seção *Lepidobalanus*. Essa família reagrupa as seguintes espécies: *Quercus alba*, *Quercus stellata*, *Quercus macrocarpa*, *Quercus prinus*, *Quercus muehlenbergii*, *Quercus michauxi*, *Quercus bicolor* e *Quercus garryana*, na América do Norte; *Quercus robur* e *Quercus petraea*, na Europa (POLGE, 1973).

O carvalho americano possui uma estrutura comparável a do *Q. robur* e *Q. petraea*, mas, com algumas características particulares como seus tilos, por exemplo, mais espaçados (no *Q. alba*, o espaçamento varia de 2 a 4 mm).

Essa espécie é conhecida, ainda, por apresentar, em seu extrato seco, teores de elagitaninos e fenóis totais menores que nos carvalhos europeus e um teor de *wisk-lactonas* bem superior (VIVAS, 1998).

2.1.4.2 Aspectos da anatomia, morfologia e fisiologia do carvalho

O carvalho (*Quercus sp.*) é um vegetal lenhoso de hábito perene; seus ramos e folhas constituem um bom meio de identificação das suas diferentes espécies. Os indivíduos utilizados em tanoaria são encontrados nas regiões temperadas, onde o câmbio cessa sua função, durante o inverno.

Com o fim dessa estação, o metabolismo celular retoma seu trabalho, originando vasos de calibre mais grossos, responsáveis pela condução de seiva bruta. Essas zonas são rodeadas de células parenquimáticas em baixa proporção, e são denominadas de lenho inicial ou lenho primavera. Corresponde ao crescimento da árvore no início do período vegetativo, normalmente, na primavera.

Nessa época, as plantas despertam da fase de dormência em que se encontravam, reassumindo sua atividade fisiológica com todo vigor. As células da madeira formadas nessa ocasião caracterizam-se por suas paredes finas e lumes grandes, que lhe conferem, em conjunto, uma coloração clara.

Com a aproximação do fim do período vegetativo que, normalmente, ocorre no outono, as células vão diminuindo paulatinamente sua atividade fisiológica. Em consequência desse fato, suas paredes vão se tornando mais espessas e seus lumes menores, distinguindo-se do lenho anterior por apresentarem, em conjunto, uma tonalidade mais escura, vasos de pequeno diâmetro e células com parênquimas longitudinais e finos, chamadas de lenho final ou de verão.

A cada ano, com o desenvolvimento, o carvalho produz uma nova coroa, chamada de cerne ou anel de crescimento. As sucessões de ciclos vegetativos formam os limites de crescimento anual e definem a largura dos cernes (ordem de 1 a 5 mm em carvalho), que correspondem ao desenvolvimento da árvore em um ano.

Essas distinções anatômicas permitem determinar a idade do indivíduo, em função do número de anéis e fornece uma idéia, também, sobre o grã da madeira. A de grã fino possui uma pequena largura dos cernes, enquanto a de grã grosso, corresponde a uma mensuração da largura entre os cernes elevada (MOUTOUNET et al., 1999; BURGER; RICHTER, 1991).

Após dezenas de anos de crescimento, muitas modificações fisiológicas de suma importância podem ser observadas, pois se constituem as bases da constituição química e físico-química da madeira utilizada para tanoaria (FEUILLAT; HUBER; KELLER, 1993). Dessa forma,

ocorre um processo citológico e bioquímico, que dará origem ao cerne da madeira, insumo básico para confecção dos tonéis.

As células do parênquima possuem a capacidade de armazenar substâncias de reserva (principalmente amido), sítios de profundas mudanças metabólicas que repercutem, também, sobre outros tecidos adjacentes. Com decorrer do tempo, as células perdem sua vitalidade e seu metabolismo é modificado, até sua morte. A partir dessas substâncias de reservas, são sintetizados os compostos, que em grande parte, formam os extrativos da madeira de carvalho. Destes extrativos, os primeiros são os compostos fenólicos.

Devido à baixa permeabilidade celular, os produtos elaborados, notadamente, os polifenóis, difundem-se pelas células e, por fim, impregnam-se em suas paredes. As substâncias são das mais diversas origens, onde certos compostos formaram a coloração da madeira (de rósea a marrom), e outros que possuem funções odorantes e gustativas (POLGE, 1984). O processo de cernificação condiciona a composição química da madeira do carvalho utilizado no envelhecimento de vinhos e aguardentes.

O conjunto de anéis de crescimento (cerne) é composto, principalmente, do ponto de vista químico por:

- Os constituintes da parede celular;
- As substâncias impregnadas e sintetizadas durante o processo de formação do cerne;
- Os resíduos de metabólicos celulares restantes após a morte das células.

Esses compostos apresentam uma grande diversidade, em relação a sua natureza química. A madeira de cerne, como pode ser chamada, é constituída de paredes secundárias, que se diferenciam das primárias, devido, principalmente, à presença de lignina e de uma grande proporção de celulose, em sua forma microcristalizada. Esse fenômeno tem um papel decisivo na qualidade da madeira para sua utilização em tanoaria (MOUTOUNET et al., 1999).

2.1.4.3 Composição química da madeira de carvalho (*Quercus sp.*)

A madeira de carvalho apresenta uma grande variedade de compostos orgânicos e minerais. Entre eles, podem-se encontrar constituintes orgânicos minoritários e elementos fixos que se reagrupam em moléculas de baixo peso molecular e as macromoléculas. O conjunto total desses compostos formam uma importante variável da qualidade da madeira para envelhecimento de bebidas (MASSON; PUECH; MOUTOUNET, 1996).

A madeira do cerne do carvalho possui uma ampla composição química, e pode ser classificada em função de sua aptidão de liberação de compostos:

- Os compostos solúveis, liberados espontaneamente ao curso do processo de envelhecimento de vinhos e de aguardentes; geralmente, são pequenas moléculas como as cumarinas, os ácidos fenólicos, os aldeídos fenóis, os elagitaninos e alguns cátions e ânions;
- As substâncias extrativas, que para serem liberadas passam, obrigatoriamente, por reações de hidrólise, pirólise ou oxidações, que permitem diminuir seu grau de retenção; são os polissacarídeos e as ligninas que, quando quebradas em compostos menores, permitem sua extração;
- As substâncias fixas, totalmente insolúveis; elas correspondem às formas oxidadas e condensadas dos elagitaninos, dos polissacarídeos e das ligninas.

Uma parte desses compostos da madeira pode ser solubilizada; assim, transmitem características superiores às bebidas alcoólicas (VIVAS, 1998). Do ponto de vista econômico, e em nível de qualidade de tanoaria, somente a madeira do *durâmen* (cerne da madeira) é utilizada na confecção dos tonéis. Geralmente, os teores médios dos principais compostos são: 40%, celulose; 20%, hemiceluloses; 25%, lignina e 15%, extrativos. Entre esses extrativos, 10% são elagitaninos e os outros 5% constituem-se em galotaninos, lipídeos, esteróis, óleos, substâncias voláteis e minerais (DOUSSOT, 2000).

As macromoléculas polissacarídicas (celulose e hemiceluloses) e polifenólicas (ligninas) constituem 85% da composição da madeira. Sobre esse grupo de constituintes, poucas variações podem ser notadas nas principais espécies de carvalho utilizadas em tanoaria (CRAMAS, 1986; MONTIES, 1992).

Os componentes accidentais ou livres da madeira são os responsáveis em grande parte pela ação direta da madeira na bebida durante o envelhecimento. A madeira do carvalho é particularmente rica em compostos orgânicos extraíveis. Sua proporção varia em função de muitos fatores, tais como, espécie, região de origem geográfica, idade, condições de manejo, etc., podendo representar mais de 10% da matéria seca da madeira (MASSON; PUECH; MOUTOUNET, 1996).

Os compostos podem ser reagrupados da seguinte forma:

- Compostos fenólicos: cumarinas, aldeídos, fenóis, taninos.
- Compostos alifáticos: hidrocarbonetos, ácidos graxos.

- Diversos: lactonas, carotenóides, minerais etc. (MASSON; PUECH; MOUTOUNET, 1996).

Os principais compostos que influenciam as características das bebidas envelhecidas, identificados no carvalho são:

Aldeídos fenólicos: A identificação dos aldeídos fenólicos da madeira do carvalho foi realizada por Black et al. (1953) e por Perl et al. (1957) citados por Vivas (1998). São eles: dois aldeídos da série hidroxi-benzóico (vanilina e siringaldeído) e dois da série hidroxi-cinâmico (coninferaldeído e siringaldeído).

Uma fração minoritária desses compostos é solúvel em meio ácido e neutro; em compensação, em meio alcalino, a quantidade de aldeídos extraíveis é maior. A quantidade de aldeídos extraídos pode ser trinta a sessenta vezes maior em meios alcalinos, como em NaOH N, do que em água-acetona, ou meios hidroalcoólicos realizados em mesmas condições (HALUK, 1991; VIVAS, 1998).

Segundo Vivas (1998) e Seikel (1971), sobre diferentes amostras de carvalho, o teor médio de aldeídos fenólicos totais é perto de 10 µg/g, nas diferentes espécies. Os aldeídos hidroxi-benzóicos aparecem em quantidades superiores que os cîânicos ($C/B = 0,27 \pm 0,1$). A estrutura dos principais aldeídos fenólicos podem ser observados na Figura 8.

Figura 8 - Estrutura dos principais aldeídos fenólicos - (j) Vanilina, (k) siringaldeído, (l) coninferaldeído e (m) sinapaldeído (VIVAS, 1998).

Ácidos fenólicos livres: São seis os principais ácidos fenólicos livres identificados na madeira do carvalho (ácido vanílico, siríngico, ferúlico, sinápico, ácido gálico e ácido elágico). Estas moléculas provêm da biossíntese de compostos fenólicos ou da oxidação de aldeídos fenóis, segundo o modelo de J-L. Puech (PUECH, 1978).

Os dois principais ácidos fenólicos são: o ácido gálico e o ácido elágico. Estão presentes em quantidades suficientes para permitirem extração direta, sem o uso de solventes orgânicos,

sendo quantificados por HPLC. Para as amostras de *Quercus petraea* e *Quercus robur*, os resultados obtidos são bem semelhantes.

A origem do ácido elágico livre se explica por uma hidrólise parcial livre dos elagitaninos da madeira do carvalho. Em contrapartida, a origem do ácido gálico é proveniente da hidrólise dos galotaninos, e, são verificados em menores proporções, pois se encontram nas células em baixos teores, e estão fortemente ligados à parede celular; portanto, em uma forma mais insolúvel (CHATONET, 1991; VIVAS, 1998). A estrutura dos principais ácidos fenólicos livres, identificados na madeira do carvalho, podem ser observados na Figura 9.

Figura 9 - Estrutura dos principais ácidos fenólicos livres - (1) Ácido gálico, (2) elágico, (3) vanílico, (4) sirínico e (5) ferúlico (VIVAS, 1998)

- **Cumarinas:** As cumarinas estão presentes em numerosos indivíduos do reino vegetal, e derivam de ácidos O-hidroxi-cinâmicos. São produzidas em grande quantidade, em resposta a um ataque microbiológico, e parecem constituir um meio de defesa das plantas (VIVAS, 1998). Esses compostos são benzo- α -pironas substituídas, formados a partir do ácido hidroxi-cinâmico. Guymon e Crowell (1968), e, depois, Joseph e Marchè (1972), citado por Vivas (1998), demonstraram que sua presença em aguardentes era decorrente da madeira de carvalho. A estrutura das principais cumarinas identificadas na madeira de carvalho, e, de impacto sensorial em bebidas alcoólicas envelhecidas em tonéis de madeira, podem ser demonstrada na Figura 10.

Figura 10 - Estrutura química das principais cumarinas - (1) escopoletina, (2) esculetina, (3) ombeliferona e (4) 4-metil-ombeliferona (VIVAS, 1998)

MASSON, PUECH, MOUTOUNET (1996) identificaram e quantificaram a escopoletina como a mais abundante das cumarinas na madeira do carvalho; é igualmente evidente na madeira de *Quercus robur* (SEIKEL et al., 1971), como, também, em outras espécies de madeiras de carvalho (PUECH; MOUTOUNET, 1988).

- Taninos: Os taninos são constituintes fenólicos que podem se combinar com proteínas para formação de complexos solúveis e insolúveis (VIVAS, 1997; CHATONNET, 1995). Sua ação tanante é origem de seu nome. Os taninos se dividem em dois grupos: os condensados e os hidrolisáveis. Os primeiros podem ser encontrados e identificados nas angiospermas e gimnospermas, enquanto o segundo grupo está presente apenas na ordem das dicotiledôneas.

- Taninos condensados – São oligômeros ou polímeros compostos de cadeias da unidade polihidroxiflavanol. Os principais monômeros são: a (+)catequina e a (-)epicatequina. Estão essencialmente localizados na casca da madeira.

- Taninos hidrolisáveis – Dividem-se em dois grupos: galotaninos, que formarão o ácido gálico livre, depois da hidrólise; e os elagitaninos, que formarão o ácido elágico livre, depois da hidrólise.

Os taninos extraídos de diversas espécies vegetais possuem importantes propriedades agroalimentares e farmacêuticas. Em enologia, segundo VIVAS (1997) os taninos comerciais podem servir para a colagem de vinhos (método que consiste em misturar intimamente certas substâncias ao vinho, tornando-o insolúvel, procurando proporcionar limpidez imediata e assegurar parte da sua futura estabilidade, segundo www.75cl.info, consultado em novembro de 2005).

Os taninos, no entanto, são empregados com frequência, devido ao grande impacto gustativo causado após o envelhecimento de bebidas alcoólicas (MARQUETTE, 1999). Sua principal propriedade palatável é a adstringência e o amargor (DOUSSOT, 2000).

No carvalho, os elagitaninos representam a maioria dos extrativos da madeira, contra baixo teor de galotaninos. Nessa espécie, foram identificados oito elagitaninos: quatro monômeros e quatro dímeros (VIVAS, 1998). A castalagina e a vescalagina (Figura 11), são os principais representantes desse grupo de compostos químicos. Sua presença pode atingir teores superiores a 50% da massa total dos elagitaninos (DUSSOT, 2000).

Figura 11 - Estruturas básicas da vescalagina (1) e castalagina (2), principais elagitaninos identificados no carvalho (VIVAS, 1993)

- Compostos voláteis odorantes: segundo VIVAS (1998), os compostos voláteis do carvalho são das mais diversas origens. Geralmente, aparecem em quantidades moderadas e permitem um complemento olfativo e gustativo interessante aos vinhos e aguardentes envelhecidos. As notas aromáticas mais citadas são: "*noix de coco*" (noz de coco), "*clou de girofle*" (cravinho), "*noisette*" (avelã), "*beurre*" (manteiga), "*vanille*" (baunilha) e "*bois frais*" (madeira fresca).

Na madeira fresca de carvalho, a principal molécula odorante é a "*whisky-lactone*" (β -metil- γ -octalactona), que se divide em dois isômeros geométricos (*cis* e *trans*). Os aromas variam em função das fórmulas, mas eles agem, essencialmente, como odor de noz de coco.

Os teores de moléculas de compostos voláteis que conferem esses odores variam principalmente, em função da espécie considerada, origem geográfica, condições culturais de manejo e, também, dos tratamentos, eventualmente, aplicados à madeira, ao longo do processo de

fabricação de tonéis. Considerando a árvore em pé, ou o tronco de madeira fresca serrada, esses compostos possuem um pequeno conjunto de aromas, em relação às aduelas tratadas e prontas para sua utilização.

As etapas que mais influem nos teores desses compostos são a secagem natural e os termotratamentos da madeira. Durante a aplicação desses tratamentos, ocorre a degradação de polímeros parentais (lignina e os polissacarídeos), e uma série de outras reações que darão origem ou alterarão os teores dos compostos voláteis odorantes.

Os teores em *whisky-lactones*, eugenol e vanilina variam em função da amostra sobre o raio da árvore. As zonas mais ricas em lactonas são as periféricas, onde esses teores decrescem, conforme a amostragem se aproxima da medula (MASSON, 1997). Como para os taninos, essa variação é muito importante. MASSON et al. (1995) mensuraram concentrações de β -metil- γ -octalonas de 1 a 77,9 $\mu\text{g/g}$ para carvalhos *sessile* da floresta de Tronçais (França). Nesses estudos, os autores puderam avaliar as proporções entre os isômeros *cis* e *trans* muito variáveis de um indivíduo para outro.

O potencial aromático, além de depender do teor de lactona presente, sofre uma forte influência da proporção de seus isômeros *cis* / *trans*. Em efeito, a forma *cis* é mais aromática que a forma *trans*.

Esses valores ainda podem variar dentre a mesma espécie. O carvalho *pédonculé* é menos aromático que o *sessile* (CHATONNET, 1995b), pois este possui mais vanilina e eugenol. MASSON et al. (1995) dosaram teores de 0,7 $\mu\text{g/g}$ para carvalho *pédonculé* e 20 a 33 $\mu\text{g/g}$ para *sessile*. FEUILLAT et al. (1997) mensuraram valores entre 1,6 e 3 $\mu\text{g/l}$ para três carvalhos *pedonculé* e 2,9 a 936,8 $\mu\text{g/l}$ para *sessile*. O carvalho branco da América é bem mais rico na forma *cis-whisky-lactone* que o carvalho encontrado na França (VIVAS, 1997; CHATONNET, 1995). A estrutura dos isômeros da β -metil- γ -octalona podem ser observados na Figura 12 e abaixo (Figura 13), as principais moléculas voláteis odorantes encontradas na madeira do carvalho.

Figura 12 - Isômeros da β -metil- γ -octalactona

Figura 13 - Principais compostos voláteis odorantes (1) β -metil- γ -octalactona, (2) vanilina, (3) eugenol (DUSSOT, 2000)

De uma forma geral, o método para dosagem desses compostos é a cromatografia em fase gasosa. Esta permite quantificar os principais compostos voláteis odorantes encontrados na madeira do carvalho, que atuarão na formação dos aromas e paladar das bebidas durante o processo de envelhecimento.

2.1.5 Outras espécies usadas em tanoaria no Brasil

2.1.5.1 Amburana (*Amburana cearensis* Fr. Allem)

A amburana pertence à família das fabáceas. Ocorre desde o Estado do Ceará até o norte da Argentina, sendo muito difundida na caatinga nordestina, nos estados do Espírito Santo e Minas Gerais, nas florestas pluviais do Vale do Rio Doce e, ainda, nos afloramentos calcários e matas decíduas dos estados do Mato Grosso, Goiás, Tocantins, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais e São Paulo. Seus principais nomes populares são: cerejeira, amburana, cumaru-do-ceará, umburana, imburana de cheiro, cumaru-de-cheiro. É indicada para confecção de tonéis (LORENZI, 1992).

As características gerais de sua madeira são: moderadamente pesada; cerne bege-amarelado, uniforme. Excepcionalmente, apresenta alguns veios mais escuros; o albúrnio é muito pouco diferenciado do cerne. Possui, também, um cheiro peculiar e agradável, lembrando o de baunilha, com gosto levemente adocicado (MAINIERI; CHIMELO, 1989).

2.1.5.2 Bálsamo (*Myroxylon balsamum* (L.) Harms.)

A espécie *Myroxylon balsamum* (L.) Harms, também pertencente a família das fabáceas é de ampla dispersão. Ocorre desde o México até a Argentina e o Paraguai, onde é conhecida, principalmente, por quina-quina. No Brasil, aparece nos estados do Espírito Santo, vale do rio Doce e zona da mata, Estados de Minas Gerais, sul do estados do Mato Grosso e Goiás, Mato Grosso do Sul, Rondônia, Maranhão, norte e oeste do estado do Paraná. Além do nome bálsamo, é conhecida também como cabriúva-vermelha, óleo vermelho, pau-bálsamo, ou sangue de bálsamo. É indicada para confecção de tonéis (LORENZI, 1992).

A madeira do bálsamo é pesada e de cerne castanho, escurecendo a castanho avermelhado, uniforme e de textura média. Possui cheiro característico balsâmico e agradável e seu gosto é levemente adstringente (MAINIERI; CHIMELO, 1989).

2.1.6 Tratamentos da madeira

2.1.6.1 Secagem da madeira

A secagem consiste em uma etapa de desidratação da madeira, até que sua taxa de umidade se equilibre com a higrometria ambiente. Sem essa operação na tanoaria, a barrica não possuirá condições de estancar os líquidos que nelas serão armazenados.

Podem-se distinguir dois tipos de secagem: as secagens artificiais, realizadas em estufas com ambiente controlado, que implicam somente em uma desidratação das aduelas e as secagens naturais, ao ar livre. Em tanoaria, o processo de secagem em estufas (artificial) é falho, pois transmite à bebida, caracteres gustativos e odorantes desagradáveis e, geralmente, serve apenas como uma padronização da umidade após a secagem no campo (CHATONNET, 1995).

A secagem ao ar livre, mais longa (geralmente não dura menos que 24 meses) é extremamente complexa, e depende de variáveis como o clima (chuva, vento, sol, variações térmicas), manejo das pilhas e, ainda, de fatores biológicos (deposição de fungos e bactérias).

As principais fontes de variações do processo de secagem ao ar livre são os volumes de precipitações, a temperatura média anual, sua repartição em volume de madeira por pilha, ventos, umidade relativa do ar, entre outras (TARANSAUD, 1976; PONTALIER, 1981; VIVAS, 1998).

Joseph e Marche (1972) efetuaram os primeiros trabalhos neste campo, revelando a complexidade dos fenômenos associados a esse processo, quando realizados de forma natural, ao ar livre. Esses autores descobriram uma flora diversificada, representada por fungos e algumas bactérias sobre a madeira, e nas suas camadas mais profundas.

Recentemente, foi confirmada a existência de microorganismos capazes de modificar a composição química da madeira, quando estabelecida no campo de secagem ao ar livre por determinado período de tempo (VIVAS; GLORIES, 1993).

Surge a partir deste instante, uma nova concepção sobre o processo de secagem, provando que esse procedimento em tanoaria representa mais que uma etapa de desidratação da madeira; é necessário para manter juntas as peças do tonel, dar forma à barrica e, sobretudo, proporcionar uma etapa de maturação, comparada a das uvas na confecção do vinho (VIVAS; GLORIES, 1993).

O carvalho, em seu estado recém-abatido, possui 65 a 75% de umidade. Após perder sua água livre durante o processo de secagem, suas dimensões mudam, sendo que seu volume é retraído. A taxa de umidade média da madeira, utilizada para fabricação de barris, para a região de Bordeaux (França) é de 15%; nas regiões mais secas, essa taxa cai para 12% e, em lugares de alta umidade relativa do ar, esses valores podem atingir 18% (VIVAS, 1993).

As condições ideais para uma secagem na França são: um volume de precipitações anuais entre 900 e 1200 mm, bem distribuídas ao ano, com temperaturas médias de 12 a 20°C (CHATONNET, 1995c). No Brasil, essa técnica nem sempre pode ser observada, devido ao alto

capital imobilizado no campo durante os 24 meses mínimos necessários, o que pode acarretar em uma menor qualidade da madeira de origem nativa para o envelhecimento de bebidas alcoólicas.

A lavagem da madeira pela água das chuvas durante a secagem permite a lixívia de alguns compostos hidrossolúveis, como por exemplo, dos elagitaninos, e limita o aparecimento de fendas durante o processo de confecção dos tonéis. Estudos demonstram que parte dos compostos é arrastada pela água das chuvas, durante seu estabelecimento no parque de secagem, e essa lixiviação situa-se, essencialmente, nos seis primeiros meses de secagem, enquanto a madeira é verde e rica em água. Com o decorrer do tempo, e com a eventual redução na taxa de umidade, ocorre um aprisionamento dos compostos extrativos, por parte das fibras da madeira, em sua massa.

Os elagitaninos são moléculas facilmente oxidadas em solução, pelo oxigênio do ar ou pelo peróxido de hidrogênio. Decorrentes desta propriedade, muitos autores interpretam a diminuição dos teores destes compostos fenólicos, em particular, dos elagitaninos, devido a essa oxidação, durante o processo de secagem (CHATONET, 1995c).

Em relação à flora fúngica que se desenvolve na superfície das aduelas, pode-se observar uma grande porcentagem de esporos. Esses esporos formam micélios, que penetram por micro fissuras, ocorridas sobre toda a face da madeira, colonizando suas camadas mais internas e modificando sensivelmente sua estrutura.

Em observação por microscopia eletrônica de transmissão, sobre cortes finos de madeira convenientemente tratada, é revelado que uma importante parte dessa flora se desenvolve no interior das células. Pode-se observar que os fungos digerem literalmente a parede celular e, então, liberam algumas enzimas capazes de mudar a composição do meio. Esta biomassa é muito importante para evolução da madeira e pode ser encontrada, depois de doze meses de secagem, em uma profundidade de até 10mm nas aduelas (VIVAS, 1998; MASSON et al., 2000).

2.1.6.2 Termotratamento da madeira

O calor é necessário para dar forma ao tonel. Seu efeito gera uma flexibilidade às peças de madeira e permite que se curvem, originando sua forma típica, para depois se efetuar a “cintragem” da barrica, com cintas metálicas.

Em seguida, a queima da madeira permite o desenvolvimento de um grande potencial aromático e de compostos com agradáveis impactos gustativos (MAGA, 1989). O processo de termotratamento em tanoaria pode ser, então, dividido em duas etapas:

- “Cintragem” das aduelas: ação do calor sobre as propriedades físicas e anatômicas da madeira por ocasião do processo de “curvagem” do tonel. O emprego do calor nessa fase do processo é destinado a possibilitar que aduelas se curvem. O barril pode ser “cintrado”, graças à presença de polímeros parentais termoplásticos: a lignina e as hemiceluloses (VIVAS, 1998; MAGA, 1989). A temperatura de fusão desses polímeros é respectivamente de 90° a 100°C para a lignina e 50°C a 60° C para as hemiceluloses (VIVAS et al., 1998).

A lignina é, assim, mais modelável depois da queima. As celulosas e hemicelulosas se tornam mais sensíveis na presença do calor junto à presença da água (CHATONET, 1995a). A “cintragem” passa por um período de preparo, onde as aduelas recebem uma fonte calorífica junto a uma intensa umidificação. Em seguida ao processo de “cintragem” propriamente dito, a temperatura se eleva rapidamente.

O processo evolui da seguinte forma: no início (primeiros quinze minutos) as temperaturas médias variam de 40° a 140°C; esse período é chamado de “pré-cintragem” e, durante essa etapa, é necessária a intensa umidificação com água, na parte externa das aduelas. Em seguida, a temperatura sobe rapidamente (cerca de 100° em menos de cinco minutos), e, então, se inicia o processo de “cintragem” propriamente dito, que dura alguns minutos, e ocorre à temperatura média de 200°C (com variações entre os diferentes níveis de no máximo 30°C).

- Queima do tonel: A ação do calor sobre as propriedades químicas da madeira que implicam em significativas alterações sensoriais das bebidas (SARNI, 1990; CHATONET, 1995a; VIVAS, 1998; HUEZO, 2002). Esse procedimento tem a função de dar à barrica sua forma definitiva, bem como de degradar polímeros da madeira, a fim de formar moléculas aromáticas através da quebra destes compostos por pirólise e hidrotermólise (BOIDRON, 1993).

Em função da duração e da temperatura que atinge o termotratamento no tonel, pode-se classificar em três categorias, abaixo relacionadas na Tabela 1.

Tabela 1- Diferentes categorias de queima da madeira de tonéis para envelhecimento de bebidas

Diferentes categorias de queima de tonel		
Grau de Queima	Duração (min)	Temperatura (°C)
Queima Fraca	30	120-130
Queima Média - M	35	160-170
	+ M	40
Queima forte	45	200-210

Fonte: VIVAS, 1998.

Existem diversas fontes de calor utilizadas durante esse processo, que vão desde a mais antiga e tradicional – o braseiro –, mas que também pode ser efetuada a gás, por resistência elétrica, vapor d’água e, até mesmo, por ondas infravermelhas.

É amplamente conhecido que o processo de queima tem grande influência sobre as propriedades físicas da madeira, proporcionando elasticidade, flexibilidade, contração entre outras. Além disso, possui a capacidade de transformar e alterar a composição química das aduelas do tonel, após seu termotratamento.

Pode-se notar uma variação no teor de compostos fenólicos (diminuição no extrato solúvel da madeira) e uma produção de compostos voláteis odorantes (termodegradação de produtos), segundo Vivas et al. (1997). Os elagitaninos são compostos termosensíveis.

Cerca de 75% da vescalagina e 25% da castalagina presentes na madeira de carvalho são degradadas por via pirolítica nas camadas superiores das aduelas, durante o processo térmico. Alguns componentes podem até desaparecer nos dois primeiros milímetros da superfície da madeira durante a queima forte. Outros constituintes químicos são intensamente afetados em função do nível de temperatura (°C) e da duração (minutos) de sua aplicação. Por exemplo, os termotratamentos reduzem notavelmente a presença de moléculas indesejadas, responsáveis pelo caráter “*planche*” nas bebidas (gosto de marcenaria), segundo Vivas (1998).

Os métodos analíticos empregados, que permitem avaliar precisamente a natureza e os teores dos compostos formados por ocasião da queima da madeira, são a cromatografia em fase gasosa e a espectrometria de massa (VIVAS et al. 1997).

Esse tipo de tratamento as aduelas, além de ser necessário à confecção dos tonéis (processo de “cintragem”), pode modificar a organização estrutural da madeira, favorecendo assim, a sua extração em meios hidroalcoólicos. Além disso, melhora as qualidades sensoriais das

bebidas envelhecidas nesses tonéis termotrados (MOUTOUNET et al. 1999). As principais transformações químicas encontradas na madeira em função do termotratoamento podem ser observadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais compostos da madeira do carvalho (*Quercus sp.*) e sua descrição aromática

Principais transformações químicas ocorridas durante o termotratoamento da madeira do carvalho (<i>Quercus sp.</i>)			
Componentes da madeira	Estrutura dos compostos	Molécula formada durante degradação térmica da madeira	Descrição do aroma correspondente
Celulose	Hexoses	Furfural	Amêndoas
Hemicelulose	Pentoses	Metil-furfural	Amêndoas assadas
Liginina		Eugenol	Especiaria, tempero
	Aldeídos	Vanilina	Baunilha
Lipídios	Lactona	Metil-Octalactona	Carvalho (madeira) Coco, noz de coco

Fonte: HUESO, 2002.

Apesar de ser considerada uma etapa optativa no Brasil (BRASIL, 1993), o processo de envelhecimento de bebidas ainda não dispõe de uma legislação bem definida, em relação ao tipo e tratamento das madeiras empregadas, ao tamanho do barril e seu número de reutilizações, bem como às condições de manutenção na adega.

Tal situação justifica um amplo estudo para se conhecer com maior profundidade científica as relações entre a bebida alcoólica e a madeira, especialmente aquelas nativas do Brasil, como uma forma eficiente e econômica de melhorar a qualidade da cachaça. Além disso, os resultados poderão contribuir para o desenvolvimento da indústria tanoeira no Brasil, aproveitando de forma mais eficiente a grande diversidade de nossos ativos florestais.

2.2 Material e métodos

2.2.1 Material

a.) Seleção das espécies arbóreas

Dentre a grande diversidade florestal da vegetação nativa do Brasil, definiu-se pela seleção de espécies, cujas madeiras já vêm sendo empregadas para fabricação de tonéis, destinados ao envelhecimento da cachaça. Para tanto, foi realizado um levantamento no campo junto a produtores de cachaça envelhecida, em um universo amostrado de 166 marcas comerciais, verificando-se, assim, o uso mais freqüente das três principais madeiras. Foram eleitas as madeiras, carvalho (*Quercus sp.*), amburana (*Amburana cearensis*) e bálsamo (*Myroxylon balsamum*).

b.) Amostragem

As madeiras selecionadas foram obtidas junto a empresas produtoras de tonéis para envelhecimento de cachaça, na forma de aduelas, sem uso prévio para envelhecimento de bebidas. Foram solicitados dois lotes diferentes em cada estabelecimento comercial selecionado; cada lote possuía duas peças (aduelas), nas dimensões para uso em um tonel de 200 litros, com tamanho médio de 1,00 m de comprimento, 10 a 15 cm de largura e 2,5 cm de espessura.

O material fornecido pelas tanoarias (Tabela 3) era isento de qualquer tratamento prévio, que pudesse influir na análise dos resultados encontrados, sendo que o único processo sofrido pela madeira foi o de secagem ao ar livre (período médio de doze meses).

Além das amostras obtidas nas tanoarias foi usada como referência madeira de carvalho termotratado importado (EUA), na forma de “chips” comerciais (*oak-mor**).

Tabela 3 - Estabelecimentos comerciais fornecedores das amostras de madeira

Estabelecimento Comercial	Local da amostragem	Procedência	Espécie amostrada
Tanoaria Padre Eustáquio	Salinas / MG	Brasil	Amburana / Bálsamo
Tonéis Locatelli	São Roque do Canaã / ES	Brasil	Amburana / Bálsamo
Tanoaria Rodrigues	Sete Lagoas / MG	Brasil	Amburana /Bálsamo
Shopping da Cachaça	Belo Horizonte / MG	Brasil	Amburana /Bálsamo
Tanoaria Eugenio Mezacazza	Monte Belo do Sul / RS	EUA	Carvalho
Coatec Ind. E Com. Ltda.	Bento Gonçalves / RS	EUA	Carvalho (chips)

* nome comercial

Figura 14 - Amostras de aduela utilizada no experimento

2.2.2 Métodos

2.2.2.1 Caracterização do material

a.) Identificação anatômica

Foram elaboradas lâminas de identificação anatômica para confirmação das espécies vegetais, objeto do presente trabalho, através da análise da anatomia do lenho das madeiras, em cortes histológicos (transversal, longitudinal radial e longitudinal tangencial). As análises foram executadas em microscópio óptico, segundo metodologia do Laboratório de Dendrologia, Anatomia e Identificação de Madeira, no Departamento de Ciências Florestais, da ESALQ-USP.

b.) Análise de densidade básica

A densidade básica foi determinada pelo método da balança hidrostática (equação 1), de acordo com FOELKEL; BRASIL; BARRICHELO (1971), em seis repetições.

$$D_B = \frac{P_S}{P_U - P_I} \quad (1)$$

D_B = Densidade básica

P_S = massa seca

P_U = massa úmida

P_I = massa submersa

c.) Teor de umidade na madeira

O teor de umidade nas amostras de madeira, em seis repetições, foi avaliado mediante pesagem antes e depois de ficarem durante 24 horas em uma estufa a 105°C. A porcentagem de umidade foi obtida através da equação 2.

$$\% U = 100 - (P_s / P_u \times 100) \quad (2)$$

Sendo:

%U = Porcentagem de umidade encontrada na madeira

P_s = Peso da madeira após secagem em estufa

P_u = Peso da madeira antes da secagem em estufa

2.2.2.2 Termotratamento da madeira

As amostras foram reduzidas a cavacos, com aproximadamente 3 cm² de área, e uma espessura média de 3 mm e, em seguida, submetidas ao termotratamento, em forno elétrico tipo mufla, com uma temperatura constante de 175°C, durante 120 minutos, segundo proposto por Francis et al. (1992). Na Figura 15 pode ser observado o forno elétrico usado no termotratamento das amostras.

Figura 15: Forno usado para termotratamento das amostras de madeira

Em seguida, foram tomadas seis repetições de cada amostra para avaliação da perda de massa das madeiras, após o termotratoamento. A porcentagem de redução das massas foi obtida através da diferença de peso entre a madeira seca em estufa e a madeira após o termotratoamento (equação 3):

$$\% P_M = 100 - (P_T / P_S \times 100) \quad (3)$$

Sendo:

$\%P_M$ = Porcentagem de perda de massa

P_S = Massa da madeira seca na estufa

P_T = Massa da madeira após termotratoamento

Em seguida, as amostras foram transformadas em serragem (Figura 16), em um moinho de facas e padronizadas com granulometria de 40 *mesh* para realização das análises químicas.

Figura 16 - Amostras de madeira termotradas e não-termotradas

2.2.2.3 Preparo da solução modelo de cachaça e extração dos compostos da madeira

Foi preparada uma solução hidroalcoólica modelo (etanol/água deionizada) com 55% de etanol em volume e pH 4,25, corrigida com ácido acético, para realização da extração dos compostos da madeira, segundo modelo proposto por Mosedale (1995). Em seguida, foram colocados 4g de serragem em 200 mL da solução, para a adição dos extrativos da madeira.

A extração durou oito horas sob agitação contínua e temperatura controlada de 20°C ($\pm 3^\circ\text{C}$). Em seguida, os extratos foram filtrados e armazenados (VIVAS, 2001). Uma alíquota foi usada para análises químicas, e o restante armazenado por trinta dias, em frascos de vidro âmbar fechados e codificados, a temperatura ambiente, para o desenvolvimento das análises sensoriais.

2.2.2.4 Composição química das madeiras

As amostras foram avaliadas em seis repetições aleatórias, para todas as variáveis da composição química, conforme metodologias padrões, usadas em análises de madeiras.

a.) Extrativos totais

A quantificação dos extrativos totais foi realizada via extração sequencial com álcool, álcool-tolueno e água quente, respectivamente, de maneira a remover a maioria dos componentes solúveis das amostras. A mensuração dos extrativos da madeira foi obtida através da diferença das massas (TAPPI 12 05-75).

b.) Lignina

A dosagem da lignina foi realizada a partir da serragem livre dos extrativos, por meio de hidrólise ácida (TAPPI 222 05-74).

2.2.2.5 Análises da solução modelo de cachaça

a.) Coloração

As colorações das soluções foram mensuradas em espectrofotômetro UV/Vis nas condições de absorção de 420 nm para um percurso óptico de $1 \pm 0,001$ mm (CHATONET, 1995b).

b.) Extrato seco

O extrato seco das soluções de cachaça é a soma das substâncias não voláteis a 100°C. Foram tomados 20 mL da solução, após serem centrifugadas a 5000 rpm durante quinze minutos, e colocadas em cápsulas de metal taradas. Em seguida, a solução foi posta em banho-maria, a

100°C durante 150 minutos e resfriada no dessecador. O valor do extrato seco foi representado pela diferença de peso antes e depois da evaporação (CHATONET, 1995b).

c.) Polifenóis totais

Foram tomados 5 mL da solução de cachaça em um balão volumétrico de 100 mL, contendo 50 mL de água destilada. A esse balão, foram adicionados 5 mL da solução de Folin e 10 mL de carbonato de sódio. Por fim, completou-se o volume com água destilada até atingir 100 mL. O sistema ficou em repouso durante trinta minutos para o desenvolvimento da coloração azul. A absorbância dos extratos foi avaliada em um comprimento de 280nm. Os teores foram quantificados mediante curva-padrão, construída utilizando o ácido tânico e expressos em mg/L (BOSCOLO, 1996).

d.) Qualificação dos principais compostos voláteis odorantes

A separação e identificação dos principais compostos voláteis presentes na solução modelo de cachaça foi realizada através da metodologia empregada por Chatonet (1995b). Foram tomados 10 mL do extrato, diluídos (1:5) e extraídos em três etapas sequenciais sucessivas de 4, 2 e 2 mL de diclorometano, sobre agitação magnética durante dez minutos cada. As fases orgânicas resultantes foram recolhidas, reunidas, centrifugadas durante quinze minutos a 5000 rpm e tratadas com sulfato de sódio, para remoção da água residual. Em seguida, concentradas com fluxo de nitrogênio, até um volume final de 1,0 mL.

Os diferentes extratos obtidos foram avaliados por cromatografia de fase gasosa em cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas (CG-EM, Shimadzu , QP 5000) dotado de coluna capilar HP-20M (50 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,3 µm de espessura de filme), tendo o hélio como gás de arraste (1 mL/min), injetor a 240°C, detector a 230°C, modo de injeção: *splitless*, volume de injeção: 1 µL e o seguinte programa de temperatura: 60°C – 200°C à 3°C/min e 200°C por 45 minutos.

Os principais compostos foram identificados através da análise comparativa dos espectros de massas das substâncias com o banco de dados do sistema CG-EM (Nist 62.lib) e literatura (MCLAFFERTY; STAUFFER, 1989; CHATONET, 1995b; MAGA, 1989; PUECH, 1988; VIVAS, 1997) e os seguintes padrões seguintes padrões: furfural (marca: Alfa Aesar, lote: J18P02, pureza: 98%), eugenol (marca: Acros Organics, lote: A0204638001, pureza: 99%) e vanilina (marca: Acros Organics, lote: A0205072001, pureza: 99%).

2.2.2.6 Análise sensorial

As amostras da solução modelo de amburana, bálsamo e carvalho nas suas formas termotratadas e não-termotratadas, foram diluídas com água deionizada para uma concentração etanólica de 21%, antes de serem analisadas sensorialmente (MOSEDALE, 1996; FRANCIS, 1992). Foram aplicados os seguintes testes:

a.) Teste triangular de diferença

Foram avaliadas as três espécies de madeira, nas suas formas termotratadas e não-termotratadas, em relação ao seu aroma. Três amostras codificadas (duas iguais e uma diferente) foram apresentadas simultaneamente, sendo que nenhuma delas foi identificada como padrão. Solicitou-se ao provador que indicasse qual das três amostras diferia das outras duas. O teste sensorial foi realizado com 24 provadores não treinados, de ambos os sexos, com idade entre 20 e 50 anos, em cabines individualizadas de avaliação sensorial com luz de coloração vermelha e usando copos transparentes de vidro, servindo-se cerca de 20 mL de amostra para avaliação do aroma (DUTCOSKY, 1996; CARDELLO, 2000). As amostras foram casualizadas, de acordo com Cochran (1966), como demonstra a ficha de controle no apêndice A.

b.) Teste de ordenação de preferência

O teste de ordenação permite a comparação de três ou mais amostras com relação a um atributo e consiste na apresentação das amostras de maneira casualizada e balanceada. Os provadores são solicitados a ordená-las, colocando as amostras em ordem crescente de acordo com a sua preferência. Os resultados são calculados pela soma das ordens para cada amostra e avaliados estatisticamente pelo teste de Friedman, utilizando os dados da tabela de Newell & MacFarlane (ABNT, 1994).

As seis amostras foram codificadas e apresentadas simultaneamente a 36 provadores não treinados de forma casualizada, de acordo com Cochran (1966), como demonstra a ficha de controle no apêndice A em anexo. Foi solicitado ao provador que ordenasse sua preferência em ordem crescente, em relação ao aroma das diferentes soluções. Os testes foram realizados nas mesmas condições do teste de preferência acima descritos (DUTCOSKY, 1996).

Figura 17 - Fluxograma de trabalho

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Seleção das espécies arbóreas

Em função das frequências de uso das madeiras, para envelhecimento de cachaça, em um total de 166 marcas comerciais (Figura 18), optou-se por trabalhar com as três madeiras mais observadas. Foram elas: carvalho (*Quercus sp.*), amburana (*Amburana cearensis*), e bálsamo (*Myroxylon balsamum*).

Figura 18 - Frequência de uso das madeiras para envelhecimento por marcas comerciais de cachaça

2.3.2 Caracterização do material

a.) Identificação anatômica

Em relação à anatomia da madeira, o carvalho apresentou um maior volume de tiloses na estrutura de seus vasos condutores, que nada mais são que protuberâncias da membrana que obstruem os vasos, o que garante uma menor permeabilidade a líquidos. Pôde-se notar que a madeira do carvalho (*Quercus sp.*) se diferencia também das outras duas madeiras (bálsamo e amburana) pelas suas zonas de crescimento, isto é, por ser uma espécie de clima temperado os anéis de crescimentos são regulares e bem definidos, devido à interrupção das atividades fisiológicas no inverno, o que geralmente não ocorre com as espécies de clima tropical. Como fontes auxiliares de apoio às descrições anatômicas foram usados os trabalhos de Mori, et al. (2003); Mainieri; Chimelo (1989) e Vivas (1998).

Tabela 4 - Descrição das principais características anatômicas das madeiras

Espécie Família	Vasos	Parênquima	Raios	Camadas de Crescimento
Amburana (<i>Amburana cearensis</i>) Fabaceae	Solitários, em maioria médio a grandes	Vasicêntrico abundante e visível a olho nu	Médios a finos e numerosos	Indistinta
Bálsamo (<i>Myroxylon balsamum</i>) Fabaceae	Pouco notados, a olho nu, porém numerosos	Pouco contrastado visível apenas com lente	Finos, numerosos e regularmente espaçados	Indistinta
Carvalho (<i>Quercus sp.</i>) Fagaceae	Alternados madeira de primavera e madeira de verão Presença de tiloses	Metatraqueal em fiadas tangenciais	Pouco numerosos	Bem definida

Abaixo, Figuras 19, 20 e 21 podem ser observadas as lâminas elaboradas para as comparações anatômicas das espécies.

Figura 19 - Microfotografia da espécie *Amburana cearensis* (corte transversal 10x e 25x)

Figura 20 - Microfotografia da espécie *Myroxylon balsamum* (corte transversal 10x e 25x)

Figura 21- Microfotografia da espécie *Quercus sp.* (corte transversal 10x e 25x)

b.) Análise de densidade básica

Conforme se pôde verificar, os valores médios das amostras madeira do carvalho (*Quercus sp.*) tiveram valores intermediários, ficando mais próximas aos valores encontrados na amburana (*Amburana cearensis*) e inferiores aos do bálsamo (*Myroxylon balsamum*), conforme mostra a Figura 23. No estudo do uso de madeiras para tanoaria, essa variável além de estar intimamente ligada com as características físicas, que possibilitarão a confecção do tonel, está, também, relacionada, ao teor e extrativos da madeira e sua liberação na bebida alcoólica durante o processo de envelhecimento (CHATONET, 1995b; VIVAS, 1998).

Estatisticamente os valores médios de densidade básica diferem entre si (teste de Tukey) em nível de 5% de significância, para as três espécies observadas (Tabela 5).

Tabela 5 - Valores médios de densidade básica (g/cm^3)

Tratamentos	Média	Desvio padrão	Coefficiente de Variação (%)
Amburana	0,472a	0,0286	6,06
Bálsamo	0,776b	0,0172	2,22
Carvalho	0,566c	0,0568	10,03

Figura 22 - Valores médios de densidade básica (n=6)

c.) Teor de umidade na madeira

Em relação à comparação das médias, pelo teste de Tukey (significância de 5%), pôde-se verificar que a amburana difere estatisticamente do bálsamo e do carvalho, porém, essas duas não diferem significativamente entre si, conforme demonstra a Tabela 6.

Pôde ser observado (Figura 24), que para o bálsamo e carvalho, os valores de umidade, encontram-se dentro dos níveis ideais para madeira usada em tanoaria (10 a 12%), segundo Vivas (1998). Porém, as amostras amburana apresentaram valores um pouco abaixo do recomendado, o que pode acarretar em rachaduras durante a fabricação do tonel.

Tabela 6 - Valores médios de umidade da madeira (%)

Tratamentos	Média	Desvio padrão	Coefficiente de Variação (%)
Amburana	8,710a	1,1309	12,98
Bálsamo	10,328b	0,7606	7,36
Carvalho	10,379b	0,2716	2,62

Figura 23 - Teores médios de umidade (n=6)

2.3.3 Termotratarmento da madeira

Após sofrerem o termotratarmento, as amostras tiveram uma redução na massa ocasionada, provavelmente, pela perda de água adsorvida e volatilização de compostos pela ação do calor. As médias das seis observações foram comparadas através do teste de Tukey (5% de significância), sendo que a amburana e o carvalho não apresentaram diferença significativa entre si, porém, diferiram estaticamente do bálamo.

Tabela 7 - Valores médios para perda de massa após o termotratarmento (%)

Tratamentos	Média	Desvio padrão	Coefficiente de Variação (%)
Amburana	6,616a	0,8643	13,06
Bálamo	10,016b	1,5798	15,77
Carvalho	6,084b	0,9376	15,41

Figura 24 - Valores médios para perda de massa após o termotratoamento (n=6)

2.3.4 Composição química das madeiras

a.) Lignina insolúvel

Os teores de lignina insolúvel na madeira aumentaram proporcionalmente em relação à massa total, com o aquecimento das amostras à temperatura de 175°C. Provavelmente a perda de massa ocorreu, devido, principalmente, à liberação de água, degradação de hemiceluloses e volatilização de alguns compostos de baixo menor peso molecular. As três amostras de madeira apresentaram diferenças significativas entre os tratamentos (termotratada e não-termotratada), as médias foram comparadas através do teste de Tukey, com nível de significância de 5%. Os valores de lignina insolúvel nas amostras de amburana aumentaram em 30% após o termotratoamento, enquanto bálamo e carvalho, 20% e 18%, respectivamente, conforme pode ser observado na Tabela 19.

Tabela 8 - Teores médios de lignina insolúvel (%)

Tratamentos	Média	Desvio padrão	Coeficiente de Variação (%)
Amburana	24,33a	0,9855	4,05
Amburana termotratada	31,75b	2,4212	7,63
Bálamo	24,39a	1,0947	4,48
Bálamo termotratado	29,33b	0,4830	1,65
Carvalho	18,47a	1,0420	5,47
Carvalho termotratado	21,81b	0,6785	2,98

Figura 25 - Valores médios de lignina insolúvel (n=6)

b.) Lignina solúvel

Para a variável lignina solúvel, os teores decresceram, como era esperado a esse nível de temperatura. Acredita-se que essa porção da lignina seja responsável pela formação de compostos aromáticos como, por exemplo, a vanilina, eugenol, entre outros (CHATONET, 1995b; VIVAS, 1997). Para todas as amostras de madeira, foram observadas diferenças significativas entre os tratamentos (termotratada e não-termotratada). As médias foram comparadas, através do teste de Tukey, a 5% de significância. Os teores médios de lignina diminuíram 71%, para amburana, 44% para o bálamo, e 18% para o carvalho.

Tabela 9 - Teores médios de lignina solúvel (%)

Tratamentos	Média	Desvio padrão	Coeficiente de Variação (%)
Amburana	0,36a	0,0339	9,32
Amburana termotratada	0,21b	0,0150	7,13
Bálamo	0,52a	0,0326	6,28
Bálamo termotratado	0,36b	0,0256	7,08
Carvalho	0,71a	0,0137	1,52
Carvalho termotratado	0,60b	0,0228	1,50

Figura 26 - Valores médios de lignina solúvel (n=6)

c.) Extrativos totais

O teor de extrativos totais da madeira sofreu um decréscimo com a ação do termotratamento, devido, provavelmente, a volatilização de algumas classes de compostos e a degradação térmica de outros. As três amostras de madeira apresentaram diferenças significativas entre os tratamentos (termotratada e não-termotratada) no nível de 5%. A diferença entre as médias pôde ser observada pelo teste de Tukey. Puderam-se verificar valores bem superiores em relação aos extrativos totais da espécie amburana, em relação ao bálsamo e carvalho. Em função da aplicação do termotratamento, os valores de extrativos decresceram para as três madeiras, sendo 12% para amburana, 19% para o bálsamo e 13% para o carvalho.

Tabela 10 - Teores médios de extrativos totais (%)

Tratamentos	Média	Desvio padrão	Coeficiente de Variação (%)
Amburana	24,04a	1,0854	4,52
Amburana termotratada	21,32b	0,6965	3,27
Bálsamo	8,41a	0,7293	8,67
Bálsamo termotratado	7,04b	0,9746	13,85
Carvalho	12,14a	0,5918	4,87
Carvalho termotratado	10,65b	0,4411	4,14

Figura 27 - Valores médios de extrativos totais (n=6)

2.3.5 Avaliação da solução modelo de cachaça

a.) Coloração

No caso do comportamento da coloração das soluções, a amburana sofreu um decréscimo com o termotratamento da madeira; já o bálamo e carvalho apresentaram comportamentos similares, adquirindo maiores intensidades de cor com o termotratamento. Os valores médios foram comparados pelo teste de Tukey com níveis de significância de 5%. Os valores médios da coloração da solução aumentaram para as três madeiras, em função do termotratamento, sendo que o carvalho apresentou um aumento de 151% na sua forma termotratada, a amburana 27%, e o bálamo 7%.

Tabela 11 - Teores médios da coloração na solução modelo de cachaça envelhecida (ABS)

Tratamentos	Média	Desvio padrão	Coefficiente de Variação (%)
Amburana	1,92b	0,0010	0,06
Amburana termotratada	2,44a	0,0008	0,03
Bálamo	1,30a	0,0016	0,13
Bálamo termotratado	1,40b	0,0012	0,09
Carvalho	0,89a	0,0013	0,15
Carvalho termotratado	2,24b	0,0009	0,04

Figura 28 - Variação da coloração das soluções de cachaça envelhecida (n=6)

b.) Extrato seco

O processo de queima da madeira gerou um decréscimo nos valores de extrato seco total das soluções hidroalcoólicas envelhecidas, nas três espécies de madeiras testadas. Para os valores de amburana, a redução média entre as seis repetições foi de 61% entre os dois tratamentos, e 46% e 47% para o bálamo e o carvalho, respectivamente. Os valores médios foram comparados pelo teste de Tukey, com níveis de significância de 5%.

Tabela 12 - Teores médios de extrato seco na solução modelo de cachaça envelhecida (mg/g)

Tratamentos	Média	Desvio padrão	Coefficiente de Variação (%)
Amburana	0,063a	0,0022	3,49
Amburana termotratada	0,039b	0,0012	3,00
Bálamo	0,019a	0,0008	3,91
Bálamo termotratado	0,013b	0,0008	5,99
Carvalho	0,031a	0,0011	3,48
Carvalho termotratado	0,021b	0,0019	8,70

Figura 29 - Variação do extrato seco das soluções de cachaça (n=6)

c.) Polifenóis totais

A espécie amburana apresentou uma maior concentração de polifenóis, seguida do carvalho e do bálsamo.

Nas três madeiras, os valores sofreram decréscimo significativo (5%) com a aplicação do termotratamento, sendo que, para amburana e bálsamo, os valores caíram 61% e 65%, respectivamente, e para o carvalho, os valores médios diminuíram 10%.

Tabela 13 - Teores médios de polifenóis totais na solução modelo de cachaça, expressos em mg/L

Tratamentos	Média	Desvio padrão	Coeficiente de Variação (%)
Amburana	206,26a	0,5549	0,27
Amburana termotratada	127,35b	0,8042	0,63
Bálsamo	101,36a	1,5042	1,48
Bálsamo termotratado	61,08b	1,3005	2,13
Carvalho	144,97a	0,9847	0,68
Carvalho termotratado	131,53b	1,9398	1,47

Figura 30 - Variação dos polifenóis totais na solução de cachaça (n=6)

d.) Compostos voláteis odorantes

- Amburana

De acordo com os dados apresentados na tabela 16, a principal variação de compostos voláteis para madeira de amburana foi a presença de maior quantidade de compostos para a madeira termotratada, destacando como compostos mais abundantes o 1-dodecanol, ácido 2-etil-hexanóico e dihidrocinarona.

Dentre os compostos de menor abundância encontra-se o guaiacol na madeira termotratada, cujo composto é um polifenol, freqüentemente encontrado na madeira de carvalho tratado pela ação do calor e de importância aromática, com notas de café torrado a amêndoas torradas (CHATONET, 1995b; MAGA, 1989). Para a amburana não-termotratada, puderam-se notar, como substâncias majoritárias um ácido graxo não identificado (ausente na madeira termotratada), o ácido 2-etil-hexanóico e cinarona (1,2-benzopirano), sendo que, esta última, possui importantes propriedades medicinais e aromáticas (OSÓRIO; MARTINS, 2004). Dentre as substâncias minoritárias, consta a dihidrocinarona, conforme demonstra a tabela 16. Nestes extratos (amburana não-termotratada e amburana termotratada) não foram observados a presença de furfural, vanilina, eugenol e lactonas, algumas das principais moléculas responsáveis pela composição aromática das bebidas envelhecidas na madeira de carvalho (HUESO, 2002; VIVAS, 1998; CHATONET, 1995b).

Tabela 14 – Principais compostos presentes na solução de amburana

Substância	Amburana (%)	Amburana Termotratada (%)
Furfural	-	traços
5-metil-2-furaldeído	-	0,9
Ácido graxo não identificado	13,9	-
Guiacol	traços	1,3
1-decanol	2,9	traços
Ácido 2-etil-hexanóico	6,0	9,8
1-dodecanol	-	5,0
Guaiol	traços	0,5
Dihidrocumarina	traços	9,7
Cumarina	64,8	56,7

traços (%) $\geq 0,04$

- Bálsamo

Assim como o observado na literatura para madeira do carvalho, a aplicação do termotratamento na madeira de bálsamo resultou na formação da vanilina, cuja substância contribui com aroma de baunilha às bebidas envelhecidas no carvalho. Esta molécula é um aldeído fenólico, resultante da degradação de uma fração da lignina, devido à ação do calor, e, é uma importante contribuinte para a formação do aroma de uma bebida envelhecida (CHATONET, 1995b; VIVAS, 1995). Tanto a madeira tratada, como a sem tratamento apresentaram em sua composição substâncias terpênicas (sesquiterpenos). Com a ação do calor estes compostos (α e β eudesmol e sesquiterpenos oxigenados) sofreram redução no teor (porcentagem) por volatilização e/ou degradação. Esta última hipótese, no entanto, terá de ser investigada com maior profundidade. Por outro lado, o ácido 2-etil-hexanóico, 1-dodecanol e guaiol tiveram seus teores decrescidos, com a ação do calor.

Tabela 15 – Principais compostos presentes na solução de bálsamo

Substância	Bálsamo (%)	Bálsamo Termotratado (%)
Furfural	-	traços
Ácido 2-etil-hexanóico	16,2	21,4
1-dodecanol	3,9	13,4
Guaiol	26,9	9,3
α -eudesmol	17,6	5,2
β -eudesmol	21,7	10,4
Vanilina	traços	10,8
Sesquiterpenos oxigenados não identificados	7,6	2,0

traços (%) $\geq 0,04$

- Carvalho

Pôde-se observar a formação do furfural no carvalho termotratado (tabela 18), um importante composto responsável pelo aroma de amêndoas e amêndoas torradas, segundo CHATONET (1995b) e HUESO (2002). A presença da β -metil- γ -octalona é outra importante molécula aromática, nota típica da madeira de carvalho, encontrado em *whiskies*, runs e conhaques. Sua presença na madeira de carvalho era esperada, tanto na forma termotratada com na forma não-termotratada (CHATONET, 1995b; JANZANTTI, 2004; VIVAS, 1995). A presença do eugenol, também típico da espécie *Quercus sp.*, pôde ser confirmado, através das análises. Segundo HUESO (2002), esta confere à bebida o aroma característico de especiarias e temperos. A formação da vanilina ficou comprovada através do termotratamento. Esta possibilitou a degradação da lignina dando origem a esse composto com aroma de baunilha, muito apreciada pelos consumidores de bebida (CHATONET, 1995b; VIVAS, 1995, DUSSOT, 2000).

Tabela 16 – Principais compostos presentes na solução de carvalho

Substância	Carvalho (%)	Carvalho termotratado (%)	Carvalho termotratado Chips comerciais (%)
Ácido acético	-	-	-
Furfural	-	12,1	-
Ácido 2-etil-hexanóico	57,3	18,4	13,5
β -metil- γ -octalona	3,9	5,9	4,1
1-dodecanol	15,2	11,5	10,9
Eugenol	2,3	5,2	3,2
Dimetilftalato	traços	0,7	-
Dietilftalato	traços	0,8	4,7
Vanilina	traços	2,1	-

traços (%) $\geq 0,04$

2.3.6 Análise sensorial

a.) Teste triangular

O teste triangular avaliou a existência de uma diferença significativa entre as amostras que sofreram os diferentes tratamentos (madeira de mesma espécie termotratada e não-termotratada).

Cada teste contou com uma equipe de 24 provadores, e o nível de probabilidade de adotado foi de 0,001. Assim, o número mínimo de respostas exigidas pela tabela significância do teste triangular (DUTCOSKY, 1996), foi de dezesseis acertos.

As 24 respostas obtidas foram compostas por dezessete acertos e sete erros, ou seja, 71% dos provadores, puderam distinguir uma diferença significativa, entre os tratamentos (madeira termotratada e não-termotratada) para o aroma das soluções de cachaça de amburana. Para o bálsamo, as respostas foram compostas por dezenove acertos e cinco erros, ou seja, 79% dos provadores, perceberam uma diferença significativa, entre os tratamentos para o aroma das soluções de cachaça. As respostas para o aroma das soluções de cachaça de carvalho foram compostas por dezoito acertos e seis erros, ou seja, 75% dos provadores, perceberam uma diferença significativa, entre os tratamentos (madeira termotratada e não-termotratada).

Por tanto, para as três espécies de madeira houveram diferenças sensoriais significativas entre as amostras termotratadas e não-termotratadas, em relação ao aroma das soluções de cachaça.

b.) Teste de ordenação de preferência

Este teste teve como objetivo comparar, ao mesmo tempo, diversas amostras em relação ao aroma das soluções de cachaça, bem como para avaliar a preferência dos provadores diante as três madeiras (amburana, bálsamo e carvalho) nos dois tratamentos (madeira queimada e madeira sem queima). Os resultados foram avaliados pela tabela de Newell e Mac Farlane, citada por Dutcosky (1996), onde a diferença crítica entre os totais de ordenação (Tabela 19), teria que ser maior ou igual a 46.

Tabela 17: Soma das notas atribuídas pelos provadores aos diferentes tratamentos

	Amburana	Bálsamo	Carvalho	Amburana Termotratada	Bálsamo Termotratado	Carvalho Termotratado
Somatório das notas	91	82	137	141	136	170

Tabela 18: Ordenação da preferência das amostras em relação ao aroma da solução*

Espécie	
Carvalho termotratado	a
Amburana termotratada	a
Carvalho	a
Bálsamo termotratado	ab
Amburana	bc
Bálsamo	c

*Teste de diferença de ordenação de preferência - Newell e Mac Farlane

O teste de ordenação-preferência em relação ao aroma das soluções mostrou que o carvalho termotratado foram os extratos preferidos, seguidos da amburana termotratada, do carvalho não-termotratado e de bálsamo termotratado, sem diferenças significativas. Em seguida, vieram o bálsamo termotratado, amburana não-termotratada, e, por último, bálsamo não-termotratado, como demonstra a Tabela 18.

3 CONCLUSÕES

Tendo como referência os resultados encontrados, especificamente para os materiais e os procedimentos adotados no presente estudo, pôde-se concluir que:

- a) O carvalho (*Quercus sp.*) diferiu da amburana (*Amburana cearensis* Fr. Allem.) e do bálsamo (*Myroxylon balsamum* (L.) Harms.) principalmente em relação ao arranjo dos seus anéis de crescimento, típicos de espécies de clima temperado.
- b) A espécie *Quercus sp.* apresentou uma maior incidência de tilos, obstruindo os vasos, em comparação as madeiras nativas do Brasil.
- c) A espécie *Amburana cearensis* apresentou cerca de duas vezes mais extrativos que a madeira do *Quercus sp.*
- d) Os valores de lignina insolúvel e solúvel aumentaram e reduziram-se, respectivamente, após o termotratoamento das madeiras. Através da cromatografia gasosa pôde-se constatar que, provavelmente, a lignina solúvel tenha se degradado formando compostos voláteis de baixo peso molecular, presentes na solução modelo de cachaça.
- e) Os teores de extrativos totais decresceram para as três madeiras quando comparadas antes e depois do termotratoamento.
- f) O termotratoamento proporcionou mudanças de natureza química nas madeiras, que foram capazes de alterar significativamente a composição das soluções hidroalcoólicas modelo de cachaça submetida às suas ações.
- g) As colorações das soluções obtidas a partir das madeiras termotrataadas apresentaram maior desenvolvimento da cor, em comparação às soluções obtidas das madeiras originais.

- h) Os polifenóis totais obtidos nas soluções de cachaça das madeiras termotratadas reduziram-se em comparação das soluções obtidas nas madeiras originais
- i) Foram detectados nas soluções obtidas dos materiais termotratados a formação de compostos de baixo peso molecular, provavelmente decorrente da degradação de polímeros da madeira, compostos esses não presentes nos extratos das matérias-primas originais.
- j) Pôde-se observar na composição química dos extratos obtidos das madeiras de bálsamo e carvalho termotratados, a presença de vanilina. Para a madeira de amburana notou-se a presença do guaiacol. Ambas são importantes componentes ligadas às características aromáticas de bebidas envelhecidas em tonéis de madeira.
- k) Em relação ao restante dos compostos detectados, pôde-se observar que estes apresentaram comportamentos diferentes para cada madeira, porém, quando presentes nos extratos das madeiras termotratadas, levaram à uma maior preferência pela solução modelo de cachaça nas avaliações sensoriais.
- l) O teste de diferença mostrou, para as três espécies, que foi possível distinguir, em relação ao aroma, as amostras termotratadas das não termotratadas, quando as soluções eram obtidas da mesma madeira.
- m) O teste de ordenação de preferência mostrou que carvalho termotratado foi a madeira mais preferida, em relação ao aroma da solução, seguido da amburana termotratada, do carvalho não-termotratado e do bálsamo termotratado, mas sem diferenças significativas entre si.

REFERÊNCIAS

- ALVES, J.L.H. **Madeiras nativas**: anatomia, dendrologia, dendrometria, produção, uso. Brasília: Fundação Mokiti Okada, 1997. 541 p.
- ARRAMON, G. **Les triterpenes et lignanes des bois de chêne europeen *Quercus robur* L. et *Quercus petraea* Liebl. Quantification et apports qualitatifs aux eaux de vie d'armagnac** 2001. 148 p. These (Doctorat) – l'Universite de Bordeaux, Bordeaux, 2001.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Teste de ordenação de preferência**: NBR 13170. São Paulo, 1994.
- BALDWIN, S.; BLACK, R.A.; ANDREASEN, A.A.; ADAMS, S.L. Aromatic congener formation in maturation of alcoholic distillates. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 15, n. 3, p. 381-385, 1967.
- BARBE, J-C.; BERTRAND, A. Dosage des composés volatils issus du bois de chêne.- Application à l'élevage de vins en fûts. **Journal des Sciences et Techniques de la Tonnellerie**, Bordeaux, v. 2, p. 77-82, 1996.
- BARBE, J-C.; FERREIRA, A.C.; BERTRAND, A. Dosage de dérivés furaniques et pyraniques issus du bois de chêne. **Journal des Sciences et Techniques de la Tonnellerie**, Bordeaux, v. 4, p. 99-105, 1998.
- BATHE-SMITH, E.C. Detection and determination of ellagitannins. **Phytochemistry**, Oxford, v. 11, p.1153-1156, 1972
- BOEGLIN, N.; KUZARA, S.; DUCHANOIS, G.; MASSON, D. Étude du chêne de tonnellerie: perméabilité et cintrage. **Revue Française d'Oenologie**, Montreuil, n. 144, p. 35-40, 1993.
- BOSCOLO, M. **Estudo sobre envelhecimento de aguardente de cana-de-açúcar**. 1996. 85 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.
- BOZA, Y.; OETTERER, M. Envelhecimento de aguardente de cana. **Boletim SBCTA**, Campinas, v. 33, n. 1, p. 8-15, 1999.
- BRASIL. Decreto nº 2314 de 4 set.1997. Dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. Regulamenta a Lei nº 8918 de 14 de julho de 1994. **Diário Oficial**, Brasília. 5 set. 1997.
- BRITO, J.O.; GOMES DA SILVA, F. **Apontamentos de aula**: natureza e constituição química da madeira. Piracicaba: IPEF, 2005.

BURGEOIS, G. Mise au point d'un modèle de chauffe: application à l'estimation du potentiel aromatique du bois. In : IV COLOQUE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LA TONNELLERIE, 5., 1998, Bordeaux.

BURGER, L.M.; RICHTER, H.G. **Anatomia da madeira**. São Paulo: Nobel, 1991. 154 p.

CADAHÍA, E.; FÉRNÁNDEZ DE SIMÓN, B. **Variación de la composición fenólica de la madera de duramen de roble español después del proceso de tostado: comparación con madera de roble francés y americano**. Madrid: INIA-CIFOR, Departamento de Industrias Forestales, 1999.

CARDELLO, H.M.A.B.; FARIA, J.B. Análise descritiva quantitativa da aguardente de cana durante o envelhecimento em tonéis de carvalho (*Quercus Alba* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, p. 169-175, 1998.

CARDELLO, H.M.A.B.; FARIA, J.B. Análise tempo-intensidade de características sensoriais de aguardente de cana durante o envelhecimento em tonel de carvalho (*Quercus sp*). **Boletim SBCTA**, Campinas, v. 33, p. 27-34, 1999.

CARDELLO, H.M.A.B.; FARIA, J.B. Análise da aceitação de aguardentes da cana por testes afetivos e mapa de preferência interno. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 20, p. 32-36, 2000.

CHATONET, P. La chauffe des barriques contrôlée: bientôt une réalité! **Revue des Oenologues**, Lattes, n. 90, p. 12-14, 1995a.

CHATONET, P. **Influence des procedes de tonnellerie et des conditions d'elevage sur la composition et la qualite des vins élevés en futs de chene**. 1995. 269 p. Thèse (Doctorat) - l'Universite de Bordeaux II, Bordeaux, 1995b.

CHATONET P. Le séchage et la maturation des bois en tonnellerie. **Revue Française d'Oenologie**, Montreuil, n. 151, p. 33-39, 1995c.

CHATONET, P.; BOIDRON, J.N. Dosage de phenols volatils dans le vins par chromatographie en phase gaseuse. **Sciences des Aliments**, Versailles, v. 8, p. 479-488, 1988.

CHATONET, P.; DUBOURDIEU, D. Odeur de "planche" dans le bois de chêne : les responsables identifiés. **Revue des Oenologues**, Lattes, n. 82, p. 17-20, 1997.

CHATONET, P.; DUBOURDIEU D. Identification of substances responsible for the "Sawdust" aroma in oak wood. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 46, p. 179-188, 1998.

CHATONET, P.; DUBOURDIEU, D. Using electronic odor sensor to discriminate among oak barrel toasting levels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 47, p. 4319-4322, 1999.

CHATONET, P.; BOIDRON, J.N.; PONS, M. Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique. 1^e 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, p. 77-87, 1989a.

CHATONET, P.; BOIDRON, J.N.; PONS, M. Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique. 2^e Partie: Évolution de certains composés de l'intensité de brulage. **Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin**, Bordeaux, v. 23, n. 4, p. 223-250, 1989b.

CHATONET, P.; BOIDRON, J.-N.; DUBOURDIEU, D.; PONS, M. Évolution des composés polyphénoliques du bois de chêne au cours de son séchage – premiers résultats. **Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin**, Bordeaux, v. 28, n. 4, p. 337-357, 1994.

CHATONET, P.; SILVA, J.-M., R.; DUBOURDIEU, D. Influence de l'utilisation des barriques en chêne sessile européen (*Quercus petrae*) ou en chêne blanc américain (*Quercus alba*) sur la composition et la qualité des vins rouges. **Revue Française d'Oenologie**, Montreuil, n.165, p. 44-48, 1997.

CHATONET, P.; CUTZACH, I.; PONS, M.; DUBOURDIEU, D. Monitoring toasting intensity of barrels by chromatographic analysis of volatile compounds from toasted oak wood. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 47, p. 4310-4318, 1999.

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**, Oxford, v. 28, p. 69-81, 1993.

COCHRAN, W.G.; COX, G.M. **Experimental designs**. New York: John Wiley, 1966. 613 p.

CONNER, J.M.; PATERSON, A.; PIGGOTT, J.R. Analysis of lignin from oak oak casks used for the maturation of Scotch whisky. **Journal of Science and Food Agriculture**, Easton, v. 60, p. 349-353, 1992.

CONNER, J.M.; PATERSON, A.; PIGGOTT, J.R. Changes in wood extractives from cask staves through maturation of scotch malt whisky. **Journal of Science and Food Agriculture**, Easton, v. 62, p. 169-174, 1993.

CUTZACH, I.; CHATONET, P.; HENRY, R.; DUBOURDIEU, D. Identifying a new volatile compounds in toasted oak. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 47, p. 1663-1667, 1999a.

CUTZACH, I.; CHATONET, P.; HENRY, R.; DUBOURDIEU, D. Identifying of volatile compounds with a "Toasty" aroma in heated oak used in barrelmaking. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 47, p. 2217-2224, 1999b.

DOUSSOT., F. **Variabilité des teneurs en extractibles des chênes sessile (*Quercus petraea* Liebl.) et pédoculé (*Quercus robur* L.) – Influence sur l'élevage des vins en barriques.** 2000. 359 p. Thèse (Doctorat) - Université du Bordeaux II, Bordeaux, 2000.

DUTCOSKY, S.D. **Análise sensorial de alimentos.** Curitiba: Champagnat, 1996. 126 p.

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

FERNANDEZ DE SIMON, B.; CADAHIA, E.; CONDE, E.; GARCIA-VALLEJO, M.C. Ellagitannins in wood of spanish, french and american oaks. **Holzforschung**, Berlin, v.153, n. 2, p. 147-150, 1999.

FEUILLAT, F.; HUBER, F.; KELLER, R. La porosité du bois de chêne (*Quercus robur* L. ; *Quercus petraea* Liebl.) Utilisé en tonnellerie relation avec la variabilité de quelques caractéristiques physique et anatomiques du bois. **Revue Française d'Oenologie**, Lattes, n. 142, p. 5-19, 1993.

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

FEUILLAT, F.; KELLER, R.; HUBER, F. "Graum" et qualite du chene de tonnellerie (*Quercus robur* L., *Quercus petraea* Liebl.): mythe ou réalité (deuxième partie). **Revue des Oenologues**, Lattes, n. 88, p. 30-32, 1998.

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.

GIMENEZ MARTINEZ, R.; LOPEZ GARCIA DE LA SERRANA, H.; VILLALON MIR, M. ; QUESADA GRANADOS J. ; LOPEZ MARTINEZ M.C. Influence of heat treatment, temperature and maceration time on vanillin, syringaldehyde, and gallic acid contents in oak wood and wine spirit mixtures **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 47, n. 4, p. 441-446, 1996.

GUICHARD, E.; FOURNIER, N.; MASSON, G.; PUECH, J-L. Stereoisomers of β methyl- γ -octalactone I- Quantification in brandies as a function of wood origin and treatment of the barrels. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 46, n. 4, p. 419-423, 1995.

HAGERMAN, A.E.; BUTLER, L.G. Protein precipitation method for the quantitative determination of tannins. **Journal and Agriculture and Food Chemistry**, Easton, v. 26, n. 4, p. 809-812, 1978.

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

HUSSON, H.; PARDON, P. Importance des extractibles du bois avec les perspectives de traçabilité des chênes pour la tonnellerie et la viticulture. **Revue Française d'Oenologie**, Lattes, n. 104, p. 26-32, 2002.

IZIQUE, W.D. **Polifenóis e fenóis em cachaças e outros destilados. Seu potencial antioxidante, indicador de envelhecimento e discriminador químico.** 2002. 189 p. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2002.

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

LEE, M.K-Y; PATERSON, A.; PIGGOTT, J.R. Origins of flavor in whiskies and a revised flavor wheel: a review. **Journal of the Institute of Brewing**, London, v. 107, n. 5, p. 287-313, 2001.

LORENZI, H; **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil.** Nova Odessa: Ed. Platarum, 1992. 2 v.

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

MAINIERI, C.; CHIMELO, J.P. **Fichas de características das madeiras brasileiras.** São Paulo: IPT, 1989. 419 p.

MARCHÉ, M.; JOSEPH, E. **Étude théorique sur le cognac, sa composition et son vieillissement naturel en futs de chêne Station.** Cognac-Fr. Lyceé Viticole de Cognac, 1975. 108 p.

MARQUETTE, B. Usage des tanins en œnologie. **Revue Française d'Enologie**, Lattes, n. 174, p. 26-28, 1999.

MASSON, E.; PUECH, J.L. Les méthodes de séchage du bois I – Influence du séchage en étuve sur les teneurs en ellagitanins et composés volatils de merrains de chêne sessile (*Quercus petraea* (Matt.) Liebl.) In : COLOQUE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LA TONNELLERIE, 5., 1997, Montpellier.

MASSON, G.; MOUTOUNET, M.; PUECH, J-L. Ellagitanins content of oak wood as a function of species and of sampling position in the tree. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 46, n. 2, p. 262-268, 1995.

MASSON, G.; BAUMES, R.; MOUTONET, M.; PUECH, J.L. The effect of kiln-drying on the levels of ellagitanins and volatile compounds as european oak (*Quercus petraea* Liebl.) Stave wood. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 51, n. 3, p. 201-214, 2000.

MONTIES, B. Composition Chimique du bois de chêne: Composés phenoliques, relations avec quelques propriétés physiques et chimiques susceptibles d'influencer la qualité de vins et des eaux-de-vie. **Connaissance De La Vigne Et Du Vin**, Tolence, n. 21, p. 179-180, 1987.

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

MOSEDALE, J.R. Effects of oak on the wood on the maturation of alcoholic beverages with particular reference to whisky. **Forestry. The Journal of the Society of Foresters of Great Britain**, London, v. 68, n.3, p.203-229, 1995.

MOSEDALE, J.R. Variation of the flavor and extractives of European oak wood from two French forests. **Journal of Science and Food Agriculture**, Easton, v. 70, p. 273-287, 1996.

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

MOUTOUNET, M.; PUECH, J-L. ; KELLER, R.; FEUILLAT, F. Les caractéristiques du bois de chêne en relation avec son utilisation en œnologie - Le phénomène de duraminisation et ses conséquences **Revue Française d'Oenologie**, Montreuil , n. 174, p.12-17, 1999.

NEPVEU G. Les facteurs influençant la qualité du bois de chêne (Chêne rouvre et chêne pédonculé). **Revue Foriestiere Française**, Paris, v. 42, n. 2, p.128-133, 1990.

NISHIMURA, K; MATSUYAMA, R. Maturation and maturation chemistry. In: PIGGOTT, J.R. (Ed.).**The science and technology of whiskies**. New York: Longman, 1989. p.235.

OSÓRIO, A.C.; MARTINS J.L.S Determinação de cumarina em extrato fluido e tintura de guaco por espectrofotometria derivada de primeira ordem **Revista da Faculdade de Farmácia e Bioquímica**, São Paulo, v. 40, n. 4, out./dez., p.481-486 ,2004

PÉREZ-COELHO, M.S.; SANZ, J.; CABEZUDO, M.D. Analysis of volatile components of oak wood by solvent extraction and direct thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v. 778, p. 427-434, 1997.

POLGE H. Production de chênes de qualité en France. **Revue Foriestiere Française**, Marcelle, spec. n., p. 34-38, 1984.

PONTALLIER, P. **Recherche sur les conditions d'élevage des vins rouges. Role des mecanismes oxydatifs**. 1981. 100 p. Thèse (Doct-Ing.)- Université Bordeaux II, Bordeaux, 1981.

PONTALLIER, P. ; SALAGOITY-AUGUSTE, M., H. ; RIBEREAU-GAYON, P. Interventions du bois de chene dans l'evolutionde vins rouges élevés en barriques. **Connaissance De La Vigne Et Du Vin**, Tolence, n.16, p.45-61, 1982.

PUECH, J.L. **Vieillissement des eaux-de-vie en futs de chene. Extraction de la lignine et de ses produits de dégradation.** 1978.1v. Thèse(Université Paul Sabatier)- Toulouse, 1978.

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

PUECH, J.L. Phenolic compounds in oak wood extracts used in the ageing of brandies. **Journal of Science and Food Chemistry**, Chicago, v. 42, p. 165-172, 1988.

PUECH, J.L.; GOFFINET, B. Adjustment of nonlinear models for lignin and its degradation products the aging of armagnac. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 52, n.5, p.1280-1283, 1987.

PUECH, J.L.; LEAUTÉ, R.; CLOT, G.; MONDEDEU, L.; MONDIES, H. Étude de la lignine et de ses produits de dégradation dans les eaux-de-vie de cognac. **Bulletin de La Groupe de la Polyphenol**, Marselhe, n. 11, p. 605-611, 1982.

PUECH, J.L.; LEAUTÉ, R.; CLOT, G.; MONDEDEU, L.; MONDIES, H. Evolution de divers constituants volatils et phénoliques des eaux de vie de cognac au cours de leur vieillissement. **Sciences des Aliments**, Paris, n. 4, p. 65-80, 1984.

PUECH, J.L.; MOUTOUNET, M. Liquid chromatographic determination of scopoletin, in hydro alcoholic extract of oak wood and distilled alcoholic beverages. **Journal of the Association of Official Agricultural Chemists**, Washington, v. 71, n. 3, p.512-514, 1988.

PUECH, J.L.; MOUTOUNET, M. Phenolic compounds in an ethanol-water extract of oak wood and in a brandy. **Food Science & Technology**, London, v. 25, p. 350-352, 1992.

QUESADA GRANADOS, J.; VILLALÓN MIR, M.; LÓPEZ GARCIA-SERRANA, H.; LÓPEZ MARTINEZ, M., C. Influence of aging factors on the furanic aldehyde contents of matured brandies: Aging markers. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Easton, v. 44, p.1378-1381, 1996.

SARINI, F.; RABIER, P.; MOUTOUNET, M. Fabrication des barriques et thermotraitement relevé des températures **Revue Française d'Oenologie**, Marcelle, n.23, p. 53-58, 1990.

SAS INSTITUTE. **Statistical analytical system:** version 6.12. Cary, 1996.

SAUCIER, C.; GUERRA, C.; PLANET, I.; LAGUERRE, M.; GLORIES, Y. Catechin acetaldehyde condensation products in relation to wine-aging. **Phytochemistry**, Oxford, v. 46, n. 2, p. 229-234, 1997.

SCALBERT, A.; LAPIERRE, C. Ellagitannins and lignines du couer de chêne. Structure et évolution au cours du vieillissement du bois. **Revue des Œnologues**, Lattes, v. 71, p. 9-12, 1994.

SCALBERT, A.; MONTIES, B.; JANIN G. Tannins in wood: comparison of different estimation methods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 37, p. 1324-1329, 1989.

SCALBERT, A.; MONTIES, B.; DUPOUEY, J-L.; BECKER, M. **Polyphenols extractibles du bois de chêne**. Bull. Groupe Polyphenols, 13, p. 615-619, 1986.

SCALBERT., A.; DUVAL, L.; PENG, S.; MONTIES, B.; PENHOAT, C. Polyphenols of *Quercus robur* L.- II : Preparative isolation by low-pressure and high-pressure liquid chromatography of heartwood ellagitannins. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v. 502, p. 107-109, 1990.

SEFTON, M., A.; LEIGH, F., I.; WILLIAMS, P., J. Volatile norisprenoid compounds as constituents of oak woods used in wine and spirit maturation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 38, p. 2045-2049, 1991.

SEIKEL, M.K.; HOSTETTLER, F.D.; NIEMANN, G.J. Phenolics of *Quercus rubra* wood. **Phytochemistry**, Oxford, v. 10, p. 2249-2251, 1971.

SINGLENTON, V.L. **Some aspects of the wooden container as a factoring wine maturation in "Chemistry of Wine Making"**. Washington: ACS, 1974. 311 p. (ACS Series, 137).

SINGLENTON 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.

SMIT, C.J.B.; JOSLYN, M.A.; LUKTON, A. Determination of tannins and related polyphenols in foods. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 27, n. 7, p. 1159-1162, 1955.

SNACKERS, G.; NEPVEU, G.; GUILLEY, E.; CANTAGREL, R. Variabilités géographique, sylvicole et individuelle de la teneur en extractibles de chêne sessile français (*Quercus petraea* Liebl.) : polyphénols, octalactones et phénols volatils. **Annales des Sciences Forestieres**, Nancy, v. 57, p. 251-260, 2000.

STONE, H.; SIDEL, J.L. **Sensory evaluation practices**. 2nd ed. London: Academic Press, 1993. 338 p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER. **Industry preparation of wood for chemical analysis (Including Procedures for removal of extractives an determination of moisture content)**. 1998. (TAPPI 12 05-75).

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER. **Industry lignin in wood**. 1998. (TAPPI 12 05-75).

TARANSAUD, J. **Le livre de la tonnellerie**. Paris, 1976.

VALES, R.M.S.; PINHEIRO, S.H.M.; CAMPOS, J.O.; FILHO, M.S.M.; CASIMIRO, A.R.S.C. Efeito dos extratos aromáticos de madeiras sobre cachaças. **Engarrafador Moderno**, São Paulo, p.39-47, maio 2001.

VIRIOT, C.; SCALBERT, A.; MOUTOUNNET, M. Ellagitannins in woods of sessile oak and sweet chesnut. Dimerization and hydrolysis during wood ageing. **Phytochemistry**, Oxford, v. 36, n. 5, p. 1253-1260, 1994.

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

VIVAS, N. Les phénomènes liés à la maturation du bois de chêne pendant son séchage. **Revue des Oenologues**, Lattes, n. 70, p. 17-21, 1993.

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

VIVAS, N. **Recherche sur la qualité du chêne Français de tonnellerie (*Quercus petraea* Liebl., *Quercus robur* L.) et sur les mécanismes d'oxydoréduction de vins rouges au cours de leur élevage en barriques**. 2 t. Thèse (Doctorat) - Université Bordeaux II., Bordeaux, 1997.

VIVAS, N.; BOURGEOIS, G. La maîtrise de la chauffe en tonnellerie. **Actes du Colloque Sciences et Techniques de la Tonnellerie**, Bordeaux, v. 4, p. 29-35, 1998.

VIVAS, N.; GLORIES, Y. Étude et optimisation des phénomènes impliqués dans le séchage naturel du bois de chêne. **Revue Française d'Oenologie**, Lattes, n. 158, 1996.

VIVAS, N.; GLORIES, Y. Étude de la flore fugitive du chêne (*Quercus* sp.) caractéristique du séchage naturel des bois destinés à la tonnellerie. **Cryptogamie Mycologie**, Paris, v. 14, p.127-148, 1997.

VIVAS, N.; SAINT-CRICQ de GAUJELAC, N.; ABSALON, C. Les méthodes de séchage du bois II – Affinage et maturation du bois: pratiques et intérêts respectifs. In : **COLOQUE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LA TONNELLERIE**, 5., 1996, Bordeaux.

VIVAS, N.; BOURGEOIS, G.; SAINT-CRICQ de GAUJELAC, N.; GLORIES, Y.; Aromes et précurseurs d'aromes du bois de chêne de tonnellerie. **Analisis**, v. 6, n. 25, p.19-23, 1997.

VIVAS, N.; ABSALON C. ; BENOIST, F.; VITRY, C.; GRAZILLIER, S. ; REVEL, G.; BERTRAND, A. Les chênes européens *Q. robur* L. et *Q. petraea* (Matt.) Liebl.: Analyse des potentialités oenologiques des différents massifs forestiers. In : **COLOQUE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LA TONNELLERIE**, 5., 1996, Bordeaux.

VIVAS, N. ; SAINT-CRICQ de GAUJELAC, N. ; BOURGEOIS, G.; VITRY, C.; PIANET, I.; BARBE, B.; GLORIES, Y. Étude structurale de lignines extraites de coeur de bois de chêne. **The Journal of Chemical Physics**, Lancaster, v. 95, p. 430-436, 1998.

WILSON, T.C.; HAGERMAN, A.E. Quantitative determination of ellagic acid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 38, p. 1678-1683, 1990.

WITHERS, S.J.; PIGGOTT, J.R.; CONNER, J.M.; PATERSON, A. Comparasion of scotch malt whisky maturation in oak miniature casks and American standard barrels. **Journal Institute of Brewing**, London, v. 101, p. 359-364, 1995.

APÊNDICES

APÊNDICE A**Modelo de ficha para análise sensorial do teste de diferença:**

Teste de Diferença – Triangular	
Produto: Solução de Cachaça	Data:
Atributo: Aroma	Nome do Proveedor:
São apresentadas três amostras. Faça um círculo entorno da amostra que difere das outras duas:	
<div style="text-align: center;"><div style="display: inline-block; width: 100px; border-bottom: 1px solid black; margin: 10px;"></div><div style="display: inline-block; width: 100px; border-bottom: 1px solid black; margin: 10px;"></div><div style="display: inline-block; width: 100px; border-bottom: 1px solid black; margin: 10px;"></div></div>	

Ficha para registro de códigos das amostras e ordem de apresentação

Projeto _____ Data: _____

Aroma solução - Amburana

Provador	Casualização		
1	A (142)	A (245)	B (347)
2	A (543)	B (745)	A (646)
3	B (243)	A (945)	A (146)
4	B (743)	B (043)	A (349)
5	B (240)	A (146)	B (146)
6	A (946)	B (345)	B (247)
7	A (249)	A (341)	B (848)
8	A (042)	B (247)	A (749)
9	B(847)	A (444)	A (842)
10	B (747)	B (242)	A (746)
11	B (347)	A (646)	B (545)
12	A (946)	B (146)	B (646)

A: Com Queima/B: Sem Queima - Número de Identificação – 4

Ficha para registro de códigos das amostras e ordem de apresentação

Projeto _____ Data: _____

Aroma solução - Bálsamo

Provador	Casualização		
1	A (152)	A (255)	B (357)
2	A (553)	B (755)	A (656)
3	B (253)	A (455)	A (156)
4	B (753)	B (053)	A (359)
5	B (250)	A (956)	B (156)
6	A (956)	B (355)	B (257)
7	A (259)	A (351)	B (858)
8	A (052)	B (257)	A (759)
9	B(857)	A (454)	A (852)
10	B (757)	B (252)	A (756)
11	B (357)	A (656)	B (555)
12	A(956)	B (756)	B (156)

A: Com Queima / B: Sem Queima - Número de Identificação – 5

Ficha para registro de códigos das amostras e ordem de apresentação
Projeto _____ **Data:** _____

Aroma solução - Carvalho

Provador	Casualização		
1	A (132)	A (235)	B (337)
2	A (533)	B (735)	A (636)
3	B (233)	A (435)	A (136)
4	B (733)	B (831)	A (339)
5	B (039)	A (936)	B (136)
6	A (936)	B (335)	B (237)
7	A (239)	A (331)	B (838)
8	A (032)	B (237)	A (739)
9	B(837)	A (434)	A (832)
10	B (73)	B (232)	A (736)
11	B (337)	A (636)	B (535)
12	A(936)	B (736)	B (136)

A: Com Queima / B: Sem Queima - Número de Identificação - 3

Modelo de ficha para análise sensorial do teste de ordenação de preferência:

Teste de Preferência – Ordenação	
Produto: Solução de Cachaça	Data:
Atributo: Aroma	Nome do Proveedor:
Prove por favor, as amostras do produto colocando-as em ordem de acordo com sua preferência:	
Preferência:	Numero da Amostra:
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
Gostei muitíssimo	Desgostei muitíssimo

Notas atribuídas às soluções de cachaça envelhecida no teste de preferência:

Provadores	Amburana	Bálsamo	Carvalho	AmbTermo	BálsTerm	CarvTerm
1	4	1	2	3	6	5
2	3	5	4	2	1	6
3	2	1	6	5	3	4
4	2	1	4	3	6	5
5	1	2	4	5	3	6
6	4	2	3	1	5	6
7	1	4	2	6	3	5
8	1	2	4	3	5	6
9	2	1	6	5	4	3
10	2	4	6	1	3	5
11	3	4	1	6	5	2
12	1	2	3	6	4	5
13	3	1	4	5	2	6
14	2	1	4	3	6	5
15	2	1	5	3	4	6
16	4	1	3	6	2	5
17	1	2	5	4	3	6
18	3	2	6	5	4	1
19	3	2	1	4	5	6
20	2	1	5	6	4	3
21	6	3	1	5	5	2
22	2	1	6	4	3	5
23	3	2	1	5	6	4
24	3	1	5	4	2	6
25	1	2	4	6	5	3
26	4	3	6	1	2	5
27	4	3	1	2	5	6
28	4	2	3	6	1	5
29	1	3	5	4	2	6
30	1	4	3	2	6	5
31	2	1	6	3	4	5
32	3	2	4	5	1	6
33	2	5	4	1	6	3
34	1	5	2	3	4	6
35	5	4	2	6	1	3
36	3	1	6	2	5	4
Total	91	82	137	141	136	170

APÊNDICE B

Compostos voláteis odorantes - Cromatogramas

CG-MS da solução de cachaça da espécie *Amburana cearensis* termotratada

CG-MS da solução de cachaça da espécie *Myroxylon balsamum* termotratado

CG-MS da solução de cachaça da espécie *Quercus sp.* termotratado

CG-MS da solução de cachaça da espécie *Quercus sp.* termotratado (chip comercial)