

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

Caracterização química e sensorial do grau de maturação de cachaça
envelhecida em tonéis de madeiras brasileiras

Mariana Costa de Castro

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

Piracicaba
2024

Mariana Costa de Castro
Bacharela em Biotecnologia Agroindustrial

**Caracterização química e sensorial do grau de maturação de cachaça envelhecida em
tonéis de madeiras brasileiras**

versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:

Prof. Dr. **ANDRÉ RICARDO ALCARDE**

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

Piracicaba
2024

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

Castro, Mariana Costa de

Caracterização química e sensorial do grau de maturação de cachaça envelhecida em tonéis de madeiras brasileiras / Mariana Costa de Castro. - - versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba 2024.

133 p.

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

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

DEDICATÓRIA

A todos os produtores, consumidores, consultores, amadores e entusiastas de cachaça.

AGRADECIMENTOS

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

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

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

A toda minha família Tia Cinara, Tio Flávio, Tia Rê, Tia Sayonara, Tio Zé, Flora, Kaike, Pétala, Miguel, tio Robson e Isadora que, apesar da distância, se fizeram presente a todo momento. A minha prima Clara que como irmã sempre me ouviu, me acalmou e apoiou nos momentos mais difíceis. Agradeço as orações, visitas, ligações e boas energias enviadas por todos.

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

Aos meus chefes na YVY destilaria, André, Peu e Bernardo, que sempre foram compreensivos com minha ausência, quando necessária, e sempre apoiaram e incentivaram a conclusão da tese.

Aos amigos que além de tornarem mais leve e divertida a vivência no Laboratório de Tecnologia e Qualidade de Bebidas, me ajudaram na realização das análises: Aline Nasc., Amanda, Gabi, Maitê, Danilo e em especial Sol, que tanto me ensinou e contribuiu neste projeto.

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

Às amigas e sócias: Lulis, Mafía, MariE e Marcelina, pelos almoços e cafés, pelas conversas e gargalhadas, pelas viagens e por me pouparem do trabalho nos momentos mais difíceis, por todos os momentos juntas.

Aos amigos de BH, que tornaram a jornada de conclusão do doutorado à distância mais leve, em especial, Bebelá, Nalu e Mari. Vocês são meu presente e suporte diário.

Ao meu namorado, Rodrigo, pelo incentivo, apoio e paciência em me ver por tantas horas trabalhando.

Aos meus pets, Growler e Moscou., companheiros de todos os dias, principalmente nos momentos de escrita.

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

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

Aos membros da banca examinadora pela disponibilidade e contribuições.

Aos provadores que participaram da análise sensorial. Em especial à CONFALA, Confraria Mineira da Cachaça, por todo auxílio e disponibilidade.

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

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

BIOGRAFIA

Mariana Costa de Castro é biotecnologista pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), com ênfase em processos agroindustriais. Durante a graduação, realizou pesquisas sobre fermentação, tecnologia e qualidade química de bebidas e análise sensorial. Desde 2017 está integrada às atividades do Laboratório de Tecnologia e Qualidade de Bebidas na ESALQ/USP onde desenvolve atividades com cromatografia líquida e gasosa para análise de bebidas alcoólicas, acompanha pesquisas com cachaça, vinho e cerveja e participa de atividades de extensão, principalmente na organização de cursos aos produtores e consumidores de cachaça. É mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos com ênfase em qualidade química de destilados e envelhecimento de cachaça pela ESALQ/USP. Atualmente trabalha com pesquisa, desenvolvimento, gestão da qualidade, conformidade e regulamentação de bebidas alcoólicas.

EPÍGRAFE

*Que haja felicidade para todas as pessoas;
Que os governantes governem o mundo no caminho da justiça;
Que haja sempre o bem para os sábios e para os animais;
Que todos os seres sejam felizes.
Que a chuva venha no tempo certo;
Que a terra seja fértil;
Que o país esteja livre de agitação;
Que os sábios estejam livres do medo porque serão protegidos.
Que todos sejam prósperos;
Que todos tenham paz;
Que todos tenham plenitude;
Que todos estejam bem;
Que todos sejam felizes;
Que todos sejam saudáveis
Que todos possam ver o bem;
Que ninguém sofra.
Que se vá a não verdade e venha a verdade;
Que se vá a escuridão e venha a luz;
Que se vá a morte e venha a imortalidade.
Om, aquilo é pleno, isto é pleno; do pleno veio o pleno,
tirando o pleno do pleno, somente o pleno sobra.
Que haja paz, que haja Paz, Paz, Paz.*

(śāntipāṭhaḥ - Oração védica para a paz mundial)

SUMÁRIO

RESUMO.....	10
ABSTRACT	11
LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE TABELAS.....	15
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO	17
1.1. Cachaça.....	19
1.1.1. Mercado e perspectivas	19
1.1.2. Legislação e classificações sobre envelhecimento	20
1.1.3. Processo de produção	23
1.2. Madeira e envelhecimento.....	24
1.2.1. Composição físico-química da madeira	24
1.2.2. Congêneres de maturação.....	27
1.2.3. Características gerais das madeiras tropicais.....	30
1.2.4. Carvalho vs. madeiras brasileiras	32
1.2.5. Influência da tosta.....	33
1.2.6. A reutilização de barris.....	34
Referências	35
2. DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA E ANÁLISE DE CONGÊNERES DE ENVELHECIMENTO EM MADEIRAS TROPICAIS	43
Resumo	43
Abstract.....	43
2.1. Introdução.....	44
2.2. Material e Métodos.....	45
2.2.1. Cachaça.....	45
2.2.2. Amostras de cachaças envelhecidas em madeiras tropicais	45
2.2.3. Reagentes e padrões.....	46
2.2.4. Condições cromatográficas.....	46
2.2.5. Análises estatísticas	47
2.3. Resultados e Discussão.....	48
2.3.1. Método analítico	48
2.4. Congêneres de envelhecimento	50

2.4.1. Teste de hipóteses	50
2.4.2. Análise de componentes principais (PCA) dos congêneres de envelhecimento....	57
PCA Global	57
2.4.3. Regressão	81
2.5. Considerações finais	85
Referências.....	85
3. PERFIL FÍSICO-QUIMICO DE CACHAÇA ENVELHECIDA EM BARRIS DE MADEIRAS TROPICAIS COM DIFERENTES TOSTAS	89
Resumo.....	89
Abstract	89
3.1. Introdução	90
3.2. Material e Métodos	91
3.2.1. Cachaça	91
3.2.2. Tonéis.....	92
3.2.3. Compostos fenólicos totais	92
3.2.4. Glicerol.....	93
3.2.5. Intensidade de cor e matiz.....	93
3.2.6. Congêneres voláteis por cromatografia gasosa (GC-FID).....	93
3.2.1. Congêneres voláteis por cromatografia líquida (HPLC).....	94
3.3. Resultados e Discussão	95
3.3.1. Análise univariada.....	95
3.3.1.1. Compostos fenólicos totais	95
3.3.1.2. Glicerol.....	98
3.3.1.3. Intensidade de cor e matiz.....	100
3.3.1.4. Congêneres voláteis	104
3.3.2. Regressão	107
3.4. Considerações finais	107
Referências.....	107
4. FREE SORTING TASK COMO FERRAMENTA PARA COMPARAR ENVELHECIMENTO DE CACHAÇA EM DIFERENTES ESPÉCIES DE MADEIRAS TROPICAIS	111
Resumo.....	111
Abstract	111
4.1. Introdução	112

4.2. Material e Métodos.....	113
4.2.1. Amostras.....	113
4.2.2. Painel.....	114
4.2.3. Metodologia.....	115
4.2.4. Análise dos dados e tratamento estatístico.....	116
4.3. Resultados e Discussão.....	117
4.3.1. Definição das amostras por Análise de Componentes Principais (ACP).....	117
4.3.2. Free sorting task.....	120
4.3.3. Análise de correspondência (CA) e correlação.....	122
4.4. Considerações finais.....	126
Referências.....	126
5. CONCLUSÕES.....	129
APÊNDICES.....	131
ANEXOS.....	133

RESUMO

Caracterização química e sensorial do grau de maturação de cachaça envelhecida em tonéis de madeiras brasileiras

O envelhecimento de bebidas é utilizado mundialmente como forma de agregar complexidade e valor ao produto. Durante o processo de envelhecimento, a bebida passa por diversas transformações oriundas da extração e degradação de compostos da madeira. Fatores como espécie da madeira, tempo de envelhecimento, número de usos, nível de tosta e tamanho do barril podem influenciar no grau de maturação do destilado, o qual pode ser determinado utilizando a concentração e as relações entre os compostos fenólicos marcadores de envelhecimento extraídos da madeira do barril. No entanto, ainda não há estudos específicos desses compostos para cachaça envelhecida em madeiras tropicais. O objetivo desse estudo é caracterizar o processo de envelhecimento de cachaça analisando a concentração dos compostos oriundos de madeiras brasileiras durante o tempo de contato com a bebida. Foram estudadas cachaças envelhecidas por 24 meses em barris de diferentes espécies de madeiras tropicais (Amburana, Cabreúva e Castanheira), com e sem tosta interna. A avaliação baseou-se nas análises de compostos de envelhecimento por HPLC (ácido gálico, 5-HMF, Furfural, ácido vanílico, ácido siríngico, vanilina, siringaldeído, coniferaldeído e sinapaldeído), análises físico-químicas (compostos fenólicos totais, voláteis, glicerol e intensidade de cor) e análises sensoriais (Free Sorting Task). Foi desenvolvida metodologia cromatográfica específica para madeiras tropicais. Foram identificados padrões diferentes de concentrações dos compostos de envelhecimento para cada espécie estudada. O ácido gálico apresentou maior potencial para caracterizar o envelhecimento em espécies de madeiras tropicais. A tosta não influenciou o processo de maturação da cachaça, demonstrando-se ineficiente em barris de segundo uso. O tempo de envelhecimento não influenciou a diferenciação das amostras pelo painel sensorial.

Palavras-chave: Aguardente, Armazenamento, Castanheira, Amburana, Cabreúva, Tosta

ABSTRACT

Chemical and sensory characterization of the level of maturation of aged sugar cane spirit (cachaça) in Brazilian wood barrels

The aging of beverages is used worldwide to add complexity and value to the product. During the aging process, the beverage undergoes various transformations resulting from the extraction and degradation of compounds from the wood. Factors such as wood species, aging time, number of uses, toasting level, and barrel size can influence the degree of maturation of the distilled beverage, which can be determined by analyzing the concentration and relationships between phenolic compounds that act as aging markers extracted from the barrel wood. However, there are still no specific studies on these compounds for cachaça aged in tropical woods. The objective of this study is to characterize the aging process of cachaça by analyzing the concentration of compounds originating from Brazilian woods during contact time with the beverage. Cachaças aged for 24 months in barrels made of different tropical wood species (Amburana, Cabreúva, and Castanheira), with and without internal toasting, were studied. The evaluation was based on the analysis of aging compounds by HPLC (gallic acid, 5-HMF, Furfural, vanillic acid, syringic acid, vanillin, syringaldehyde, coniferaldehyde, and sinapaldehyde), physicochemical analysis (total phenolic compounds, volatiles, glycerol, and color intensity), and sensory analysis (Free Sorting Task). A specific chromatographic methodology was developed for tropical woods. Different concentration patterns of aging compounds were identified for each species studied. Gallic acid showed greater potential for characterizing aging in tropical wood species. Toasting did not influence the maturation process of cachaça, proving inefficient in second-use barrels. The aging time did not affect the differentiation of samples by the sensory panel.

Keywords: Sugarcane Brazilian spirit, Aging, Chestnut tree, Amburana, Cabreúva, Wood toast

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma do processo de produção de cachaça.....	24
Figura 2. Desenho da estrutura tridimensional da parede celular vegetal.....	26
Figura 3. Imagem da concentração de lignina em células de tecido vegetal (xilema) por microscopia confocal Raman.....	26
Figura 4. Dispersão dos tratamentos em função do tempo de maturação (a) e diagrama de caixa (Boxplot) (b) em função dos tratamentos para o composto Ácido gálico.....	51
Figura 5. Dispersão dos tratamentos em função do tempo de maturação (a) e diagrama de caixa (Boxplot) (b) em função dos tratamentos para o composto 5-HMF.....	52
Figura 6. Dispersão dos tratamentos em função do tempo de maturação (a) e diagrama de caixa (Boxplot) (b) em função dos tratamentos para o composto Furfural.....	52
Figura 7. Dispersão dos tratamentos em função do tempo de maturação (a) e diagrama de caixa (Boxplot) (b) em função dos tratamentos para o composto Ácido vanílico.....	53
Figura 8. Dispersão dos tratamentos em função do tempo de maturação (a) e diagrama de caixa (Boxplot) (b) em função dos tratamentos para o composto Ácido siríngico.....	54
Figura 9. Dispersão dos tratamentos em função do tempo de maturação (a) e diagrama de caixa (Boxplot) em função dos tratamentos para o composto Vanilina.....	55
Figura 10. Dispersão dos tratamentos em função do tempo de maturação (a) e diagrama de caixa (Boxplot) (b) em função dos tratamentos para o composto Ácido siringaldeído.....	56
Figura 11. Dispersão dos tratamentos em função do tempo de maturação (a) e diagrama de caixa (Boxplot) (b) em função dos tratamentos para o composto Coniferaldeído.....	56
Figura 12. Dispersão dos tratamentos em função do tempo de maturação (a) e diagrama de caixa (Boxplot) (b) em função dos tratamentos para o composto Ácido sinapaldeído.....	57
Figura 13. Contribuição das variáveis estudadas nas dimensões 1 e 2 para todos os tratamentos (PCA Global)..	58
Figura 14. Cos ² das variáveis de acordo com as dimensões 1 e 2 (a), 1 e 3 (b) e 2 e 3 (c) para todos os tratamentos estudados;.....	59
Figura 15. Evolução da concentração de congêneres de maturação para cachaça envelhecida em barris de Amburana sem tosta (a) e com tosta (b).....	60
Figura 16. Evolução da concentração de congêneres de maturação para cachaça envelhecida em barris de Amburana sem tosta (a) e com tosta (b) com exclusão de sinapaldeído.....	61
Figura 17. Contribuição das variáveis estudadas nas dimensões 1 e 2 para a espécie de Amburana (<i>Amburana cearensis</i>).....	62
Figura 18. Cos ² das variáveis de acordo com as dimensões 1 e 2 (a), 1 e 3 (b) e 2 e 3 (c) para o tratamento Amburana.....	62
Figura 19. Porcentagem de contribuição acumulada das variáveis estudadas de acordo com as dimensões 1 (a) e 2 (b) para o tratamento Amburana.....	63
Figura 20. Contribuição das variáveis estudadas nas dimensões 1 e 2 para a espécie de Amburana (<i>Amburana cearensis</i>) sem tosta interna.....	64
Figura 21. Contribuição das variáveis estudadas nas dimensões 1 e 2 para a espécie de Amburana (<i>Amburana cearensis</i>) com tosta interna.....	64
Figura 22. Cos ² das variáveis de acordo com as dimensões 1 e 2 (a), 1 e 3 (b) e 2 e 3 (c) para o tratamento Amburana com tosta.....	65
Figura 23. Evolução da concentração de congêneres de maturação para cachaça envelhecida em barris de Cabreúva sem tosta (a) e com tosta (b).....	66

Figura 24. Evolução da concentração de congêneres de maturação para cachaça envelhecida em barris de Cabreúva sem tosta (a) e com tosta (b) com exclusão de sinapaldeído e ácido gálico.	67
Figura 25. Contribuição das variáveis estudadas nas dimensões 1 e 2 para a espécie de Cabreúva (<i>Myroxylon peruiiferum</i>).....	68
Figura 26. Cos ² das variáveis de acordo com as dimensões 1 e 2 (a), 1 e 3 (b) e 2 e 3 (c) para o tratamento Cabreúva.	68
Figura 27. Porcentagem de contribuição acumulada das variáveis estudadas de acordo com as dimensões 1 (a), 2 (b) e 3 (c) para a espécie de Cabreúva (<i>Myroxylon peruiiferum</i>).....	69
Figura 28. Contribuição das variáveis estudadas nas dimensões 1 e 2 para a espécie de Cabreúva (<i>Myroxylon peruiiferum</i>) sem tosta interna.	70
Figura 29. Cos ² das variáveis de acordo com as dimensões 1 e 2 (a), 1 e 3 (b) e 2 e 3 (c) para o tratamento Cabreúva com tosta.	70
Figura 30. Porcentagem de contribuição acumulada das variáveis estudadas de acordo com as dimensões 1 (a), 2 (b) e 3 (c) para a espécie de Cabreúva (<i>Myroxylon peruiiferum</i>) sem tosta.	71
Figura 31. Contribuição das variáveis estudadas nas dimensões 1 e 2 para a espécie de Cabreúva (<i>Myroxylon peruiiferum</i>) com tosta interna.	72
Figura 32. Porcentagem de contribuição acumulada das variáveis estudadas de acordo com as dimensões 1 (a), 2 (b) e 3 (c) para o tratamento Cabreúva com tosta.	72
Figura 33. Porcentagem de contribuição acumulada das variáveis estudadas de acordo com as dimensões 1 (a), 2 (b) e 3 (c) para a espécie de Cabreúva (<i>Myroxylon peruiiferum</i>) com tosta.....	73
Figura 34. Evolução da concentração de congêneres de maturação para cachaça envelhecida em barris de Castanheira sem tosta (a) e com tosta (b).	74
Figura 35. Evolução da concentração de congêneres de maturação para cachaça envelhecida em barris de Cabreúva sem tosta (a) e com tosta (b) com exclusão de sinapaldeído, coniferaldeído, ácido gálico e furfural. ..	75
Figura 36. Contribuição das variáveis estudadas nas dimensões 1 e 2 para a espécie de Castanheira (<i>Bertholletia excelsa</i>).	76
Figura 37. Cos ² das variáveis de acordo com as dimensões 1 e 2 (a), 1 e 3 (b) e 2 e 3 (c) para o tratamento Castanheira (<i>Bertholletia excelsa</i>).....	76
Figura 38. Porcentagem de contribuição acumulada das variáveis estudadas de acordo com as dimensões 1 (a), 2 (b) e 3 (c) para a espécie de Castanheira (<i>Bertholletia excelsa</i>).	77
Figura 39. Contribuição das variáveis estudadas nas dimensões 1 e 2 para a espécie de Castanheira (<i>Bertholletia excelsa</i>) com tosta.	78
Figura 40. Cos ² das variáveis de acordo com as dimensões 1 e 2 (a), 1 e 3 (b) e 2 e 3 (c) para o tratamento Castanheira (<i>Bertholletia excelsa</i>) com tosta interna.	78
Figura 41. Porcentagem de contribuição acumulada das variáveis estudadas de acordo com as dimensões 1 (a), 2 (b) e 3 (c) para a espécie de Castanheira (<i>Bertholletia excelsa</i>).	79
Figura 42. Contribuição das variáveis estudadas nas dimensões 1 e 2 para a espécie de Castanheira (<i>Bertholletia excelsa</i>) sem tosta.	80
Figura 43. Cos ² das variáveis de acordo com as dimensões 1 e 2 (a), 1 e 3 (b) e 2 e 3 (c) para o tratamento Castanheira (<i>Bertholletia excelsa</i>) sem tosta.	80
Figura 44. Porcentagem de contribuição acumulada das variáveis estudadas de acordo com as dimensões 1 (a), 2 (b) e 3 (c) para a espécie de Castanheira (<i>Bertholletia excelsa</i>) sem tosta.....	81
Figura 45. Evolução da concentração de dos congêneres de envelhecimento nos diferentes tratamentos estudados.....	84
Figura 46. Curva analítica de ácido gálico.	96
Figura 47. Evolução da concentração de compostos fenólicos totais (em mg de ácido gálico 100mL ⁻¹) em cachaça envelhecida em barris de diferentes espécies de madeiras brasileiras.	96

Figura 48. Dispersão dos tratamentos em função do tempo de maturação (a) e diagrama de caixa (Boxplot) (b) em função dos tratamentos para a concentração de compostos fenólicos totais.....	97
Figura 49. Curva analítica de glicerol.	98
Figura 50. Evolução da concentração de glicerol (em mg L ⁻¹) em cachaça envelhecida em barris de diferentes espécies de madeiras brasileiras.	99
Figura 51. Dispersão dos tratamentos em função do tempo de maturação (a) e diagrama de caixa (Boxplot) (b) em função dos tratamentos para a concentração de Glicerol.....	100
Figura 52. Evolução da intensidade de cor em amostras de cachaças envelhecidas em barris de diferentes espécies madeiras brasileiras.	101
Figura 53. Dispersão dos tratamentos em função do tempo de maturação (a) e diagrama de caixa (Boxplot) (b) em função dos tratamentos para a intensidade de cor.	102
Figura 54. Evolução de matiz em amostras de cachaças envelhecidas em barris de diferentes espécies madeiras brasileiras.....	103
Figura 55. Evolução da concentração de congêneres voláteis totais (em mg. 100mL ⁻¹ de álcool anidro) de cachaças envelhecidas em diferentes barris de madeiras brasileiras (Soma de acetaldeído, acetato de etila, ácido acético, furfural e álcoois superiores).....	104
Figura 56. Evolução da concentração de álcoois superiores (em mg 100mL ⁻¹ de álcool anidro) de cachaças envelhecidas em diferentes barris de madeiras brasileiras (Soma de 1-propanol, isobutanol e iso-amílico).....	105
Figura 57. Concentração de 5-HMF e Furfural (em mg L ⁻¹) de cachaças envelhecidas por 24 meses em diferentes barris de madeiras brasileiras.....	106
Figura 58. Análise de Componentes Principais dos dados de análise físico-químicas das amostras de cachaça envelhecida em barris de diferentes espécies de madeiras brasileiras com e sem tosta interna.	119
Figura 59. Representação das amostras de cachaça envelhecida em barris de diferentes espécies de madeiras brasileiras sem tosta interna e dos consumidores baseada na aplicação do método DISTATIS aos dados obtidos.	121
Figura 60. Descrição sensorial por Análise de Correspondência das amostras de cachaça envelhecida em barris de diferentes espécies de madeiras brasileiras sem tosta interna.	122
Figura 61. Porcentagem de contribuição acumulada das variáveis de acordo com as dimensões estudadas.	123
Figura 62. Cos ² das variáveis de acordo com as dimensões 1 e 2 (a), 1 e 3 (b) e 2 e 3 (c) para todos os atributos citados;.....	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Gradiente de eluição.....	48
Tabela 2. Médias e desvio dos tempos de retenção observados em solução padrão e em amostras de cachaça dopadas.	49
Tabela 3. Limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) mg.L-1) das curvas de calibração em solução alcoólica (40% v/v) para cada congêneres de envelhecimento.	50
Tabela 4. Coeficiente de determinação calculado por regressão linear da evolução dos compostos de envelhecimento derivados da lignina.	82
Tabela 5. Índice de Retenção (IR), Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) de congêneres voláteis e contaminantes e coeficiente de correlação (a, b e r ²) das curvas de calibração em solução alcoólica (40% v/v).	94
Tabela 6. Concentração de ácido gálico (AG), Transmitância (T), Log da Transmitância (Log T) e Concentração de ácido gálico com fator diluição (AG tubo de ensaio) da curva de calibração.....	95
Tabela 7. Coeficiente de determinação ajustado (r ²) calculado por regressão linear da evolução dos compostos de análises físico-químicas	107
Tabela 8. Lista de descritores sensoriais apresentada como sugestão aos provadores.....	116
Tabela 9. Porcentagem de contribuição das variáveis estudadas nas cinco primeiras dimensões (F1, F2, F3, F4 e F5).....	118
Tabela 10. Amostra selecionadas para avaliação sensorial.	120
Tabela 11. Matriz de correlação de Spearman.	125

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

A cachaça é o destilado obtido a partir da destilação do mosto fermentado da cana-de-açúcar, exclusivamente produzida no Brasil. O processo de produção envolve a extração do caldo da cana, a fermentação, seguida pela destilação do líquido fermentado. A matriz aromática e gustativa da cachaça é influenciada por diversos fatores, tais como a diversidade genética das variedades de cana utilizadas, as práticas de cultivo, o método de fermentação empregado e as particularidades do processo de destilação, que podem variar entre destiladores, incluindo o tipo de equipamento (alambique e coluna de destilação).

Adicionalmente, a cachaça pode ser submetida ao processo de envelhecimento em tonéis de madeira, onde ocorre interação entre o destilado e os compostos presentes na madeira, resultando em modificações sensoriais que conferem à bebida notas de sabor e aroma singulares.

De acordo com a legislação brasileira sobre a padronização, classificação, registro, inspeção, produção e fiscalização de bebidas, Decreto nº 6.871, de junho de 2009, Regulamentada pela lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, capítulo I, considera-se envelhecimento: “Processo no qual se desenvolvem naturalmente em recipientes apropriados, durante adequado período de tempo, certas reações físico-químicas que conferem ao produto alcoólico e à bebida alcoólica características sensoriais próprias do processo que não possuíam anteriormente”.

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

Conforme estabelecido pelo Padrão de Identidade e Qualidade (PIQ) vigente desde 2005 e atualizado pela portaria 539, de 26 de dezembro de 2022, a cachaça envelhecida é descrita como bebida que contém, no mínimo, 50% de cachaça envelhecida em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 litros, por período não inferior a um ano. A cachaça *premium* é, por sua vez, definida como o destilado que passou por processo de envelhecimento completo em um recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 litros, por período mínimo de um ano. A cachaça *extra-premium* é aquela que passou pelo mesmo processo de envelhecimento, mas requer período mínimo de três anos para ser categorizada nessa classificação específica (Brasil, 2022).

O carvalho (*Quercus sp.*) tem sido tradicionalmente utilizado como a madeira predominante na confecção de tonéis e envelhecimento de diversos tipos de bebidas alcoólicas. No entanto, sua produção está concentrada nas regiões temperadas do hemisfério norte (Lacroix, 2006), o que implica na necessidade de importação por parte dos países situados em outras regiões. No contexto brasileiro, essa dependência de países europeus ou norte-americanos para a obtenção de barris novos de carvalho resulta em cenário em que apenas uma fração das cachaças é submetida ao processo de envelhecimento, devido aos custos envolvidos. Como resultado, a limitação financeira representa fator significativo que restringe a aplicação generalizada do envelhecimento em barris novos na produção de cachaça no Brasil e a agregação de valor ao produto.

A utilização de madeiras tropicais (brasileiras) provenientes de reflorestamento, pode ser alternativa mais viável para os produtores de cachaça. As diversas espécies utilizadas podem contribuir como fontes de cores, sabores e aromas na bebida envelhecida. No Brasil, as principais espécies de madeiras utilizadas na tanoaria são: Amburana (Cerejeira), Amendoim, Bálamo (Cabreúva), Castanheira, Jequitibá, Cedro, Freijó, Grápia, Ipê, entre outras (Silva, 2018).

A qualidade da cachaça envelhecida está relacionada a diversos fatores, incluindo características físico-químicas, espécie da madeira utilizada, nível de tosta aplicado, número de usos e tamanho do barril, composição do destilado, condições climáticas durante o período de envelhecimento e no cultivo das árvores, bem como o tempo de envelhecimento. Além desses fatores, existem ainda outros elementos que podem influenciar a qualidade da cachaça envelhecida e que ainda carecem de estudos aprofundados.

Bortoletto & Alcarde (2013) estudaram o perfil de compostos voláteis e de envelhecimento em cachaças envelhecidas por 3 anos em tonéis de diferentes madeiras. Apesar da cachaça envelhecida em carvalho ter apresentado o maior teor de compostos fenólicos totais, as madeiras brasileiras jequitibá rosa e cerejeira foram consideradas similares ao carvalho, inclusive apresentando maiores concentrações de alguns típicos compostos marcadores de envelhecimento. Os autores concluíram que, embora o carvalho tenha conferido maior complexidade à bebida, as madeiras tropicais apresentaram potencial para caracterização do destilado envelhecido.

Sendo assim, o trabalho em questão tem a premissa de associar o grau de maturação de cachaça envelhecida em madeiras nativas com a quantificação dos compostos de envelhecimento oriundos da degradação da lignina. Os dados obtidos foram contrastados com metodologia sensorial holística para melhor descrever as diferenças entre os tratamentos aplicados.

O objetivo geral deste estudo foi caracterizar o processo de maturação de cachaça envelhecida em tonéis de diferentes espécies de madeiras brasileiras por meio da avaliação dos compostos marcadores de envelhecimento oriundos da degradação da lignina.

O capítulo 2 envolve o desenvolvimento da metodologia cromatográfica específica para madeiras tropicais, utilizada para acompanhar a geração e a evolução dos congêneres ao longo do envelhecimento, mediante as análises em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), realizadas periodicamente.

O capítulo 3 analisa o comportamento e evolução físico-química dos compostos fenólicos, voláteis e fixos de cachaça envelhecida em madeiras tropicais com diferentes tostas.

No capítulo 4 foram analisadas as características sensoriais das cachaças para melhor compreensão das influências provocadas por cada madeira ao longo do tempo de envelhecimento.

1.1. Cachaça

1.1.1. Mercado e perspectivas

A Cachaça ocupa a terceira posição entre os destilados mais consumidos mundialmente, juntamente com a bebida coreana Soju, em primeiro lugar, e a Vodka em segundo lugar. No Brasil, são consumidos cerca de 6,9 litros per capita por ano (Euromonitor, 2021).

Estimativas apontam que o Brasil possui uma capacidade instalada de produção de cachaça de aproximadamente 1,2 bilhão de litros por ano. Entretanto, a produção anual efetiva é inferior a 800 milhões de litros. O setor da cachaça desempenha papel significativo na economia, gerando mais de 600 mil empregos diretos e indiretos, o que destaca a relevância socioeconômica do setor, contribuindo para o desenvolvimento local e o fortalecimento da cadeia produtiva da cachaça no país (IBRAC, 2021).

Nos últimos anos foi observada variação moderada no número de estabelecimentos produtores de cachaça, apresentando aproximadamente 943 estabelecimentos registrados. Após uma redução de 6,0% entre os anos de 2018 e 2019, houve um aumento aproximado em 2020, seguido por uma diminuição de 2,0% em 2021. Ao considerar o histórico dos últimos quatro anos, constatou-se que o único período no qual se registrou aumento significativo de estabelecimentos ocorreu em 2019, quando houve crescimento de 6,8%, passando de 894 para 955 estabelecimentos (MAPA, 2022).

Os estados com mais estabelecimentos produtores de cachaça são Minas Gerais (353), São Paulo (143) e Espírito Santo (64), respectivamente. Dentre as regiões, o Sudeste se destaca com o maior número de marcas e registros do produto, seguido das regiões Sul e Nordeste (BRASIL, 2021).

As exportações brasileiras de cachaça caíram desde o ano de 2020 em função das dificuldades econômicas provocadas pela pandemia da COVID-19, resultando em quedas significativas para a categoria também no mercado interno, devido ao fechamento dos estabelecimentos de consumo (Euromonitor, 2021). Porém, em 2022 foi observado crescimento de 40,6% no número de marcas, somando o total de 4.969 registradas nos sistemas do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2022).

As exportações de cachaça do Brasil apresentaram recuperação significativa em 2021 em relação ao cenário de 2020. Houve crescimento notável de 29,5% no volume exportado (mais de 9 milhões de litros). Além disso, o montante de exportações também registrou aumento expressivo de 38,4%, refletindo crescimento considerável no valor total das transações de exportação de cachaça. Apesar desse aumento da exportação brasileira, constata-se retração do mercado com relação ao destino dos produtos, apresentando redução de 70 para 67 países em 2021 (MAPA, 2022).

A projeção para os próximos anos é que a cachaça, associada ao mercado de bebidas *premium* e artesanais permaneça representando o segundo maior mercado de bebidas do Brasil, depois da cerveja. Além disso, a crescente popularidade dos coquetéis aumenta a demanda pelo destilado brasileiro. A cachaça está ganhando espaço por meio da coquetelaria e principalmente na forma de *shots* (consumo puro), com produtores de cachaça de alta qualidade investindo em *branding* e *marketing*, não só reforçando a versatilidade da cachaça no preparo de coquetéis no *on-trade*, mas também incentivando o consumidor a solicitar marcas específicas de cachaça nos estabelecimentos (Euromonitor, 2021). Neste sentido, a utilização de madeiras tropicais no processo de envelhecimento amplia ainda mais o portfólio de sabores da cachaça e as possibilidades de agregação de valor ao produto.

1.1.2. Legislação e classificações sobre envelhecimento

A cachaça é a bebida oriunda da destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar que apresenta graduação alcoólica de 38 a 48%v/v a 20°C, produzida em território brasileiro com características sensoriais peculiares, podendo ser adicionada de açúcares (Brasil, 2022). Após produzida, pode ser consumida diretamente ou conduzida ao processo de

envelhecimento, com a finalidade de agregar complexidade sensorial e aprimorar a qualidade do produto.

O envelhecimento de bebidas é altamente empregado pela indústria em função das conhecidas melhorias sensoriais conferidas às bebidas submetidas a este processo (Lee, 2001; Mosedale, 1996). O envelhecimento é realizado em barris de madeira, onde a bebida passa por importantes modificações resultantes das reações de polimerização, esterificação, hidrólise e oxidação que levam à melhoria de sua qualidade química e sensorial (Schwarz et al., 2011; Onishi et al., 1977; Litchev, 1989).

A Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) traz as seguintes definições e classificações a respeito do processo de envelhecimento em Cachaça:

- Cachaça Envelhecida é a bebida que contém, no mínimo, 50% (cinquenta por cento) de seu volume envelhecido em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 (setecentos) litros, por um período não inferior a 1 (um) ano.

- Cachaça Premium é a bebida que contém 100% (cem por cento) de Cachaça envelhecida em recipiente de madeira apropriado, com capacidade máxima de 700 (setecentos) litros, por um período não inferior a 1 (um) ano.

- Cachaça Extra Premium é a bebida envelhecida nas mesmas condições, em sua totalidade, por um período não inferior a 3 (três) anos.

A fim de considerar as variáveis do processo de envelhecimento, bem como aprimorar a legislação para cachaça, o Ministério da Agricultura submeteu à consulta pública duas portarias nos últimos anos (PORTARIA Nº 90, de 23 de agosto de 2016 e PORTARIA 339, de 28 de junho de 2021) com novos procedimentos de controle de qualidade e envelhecimento de cachaça.

A portaria nº 90 de 23 de agosto de 2016, propôs considerar produto envelhecido somente aquele 100% envelhecido por um período não inferior a um ano. Além disso, vedava o uso de corantes somente para produtos denominados “*single barrel*”, aqueles que permanecem por no mínimo 5 anos em lote constituído de um único barril. Também permitiria a utilização de uma ou mais espécies de madeira para confecção do barril.

A portaria nº 339 de 28 de junho de 2021, além de estabelecer novos Padrões de Identidade e Qualidade para aguardente de cana e cachaça. Quanto ao processo de maturação e envelhecimento, a portaria traria apenas 2 classificações:

- Aguardente de cana ou cachaça envelhecida: a bebida que contiver, no mínimo, 50% (cinquenta por cento) de seu volume envelhecido em recipiente de madeira, com capacidade

máxima de 700 (setecentos) litros, por um período não inferior a 1 (um) ano, podendo ser adicionada de caramelo para a correção da cor.

- Aguardente de cana ou cachaça armazenada: a bebida que for armazenada em recipiente de madeira e que não se enquadra nos critérios definidos para o envelhecimento previstos no presente Regulamento Técnico e outros atos administrativos próprios.

Apesar de serem consideradas um grande avanço para a legislação referente aos padrões de identidade, qualidade e envelhecimento de cachaça, as portarias propostas possuíam algumas limitações e, conseqüentemente, não foram promulgadas no Diário Oficial da União.

Contudo, em 26 de dezembro de 2022, a Portaria 539 foi publicada, trazendo novas classificações e denominações e revogando todos os atos normativos anteriores. As classificações vigentes para cachaça e aguardente de cana, são:

Quanto ao processo de destilação:

- Cachaça de alambique: quando for produzida exclusivamente e em sua totalidade em alambique de cobre e obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar crua

-Cachaça, quando for produzida por outro método de destilação ou pela mistura de cachaças oriundas de diferentes métodos de destilação.

Quanto ao processo de maturação:

- Aguardente de cana ou cachaça envelhecida: a bebida que contiver, no mínimo, 50% (cinquenta por cento) de seu volume envelhecido em recipiente de madeira, com capacidade máxima de 700 (setecentos) litros, por um período não inferior a 1 (um) ano.

- Aguardente de cana ou cachaça armazenada: armazenada é a bebida que for armazenada em recipiente de madeira e que não se enquadra nos critérios definidos para o envelhecimento previstos na legislação.

- Aguardente de cana ou cachaça: a bebida acondicionada em recipiente de material adequado e que não se enquadra nos critérios definidos para o envelhecimento e armazenamento em madeira;

As expressões *premium* e *extra-premium* ainda podem ser utilizadas para as cachaças envelhecidas em sua totalidade por período mínimo de 1 e 3 anos, respectivamente

Além disso, a portaria atual permite o acondicionamento da bebida adicionada de fragmentos de madeira, devendo ser declarado no painel frontal do rótulo. A proposta gera contradições acerca do processo de maturação da bebida, uma vez que a transformação contínua e a evolução do perfil sensorial dependem da oxidação de moléculas (possibilitada pela micro-

oxigenação do barril através dos poros da madeira), além da extração e interação de componentes da madeira com o destilado (Ramirez-Ramirez, 2002).

1.1.3. Processo de produção

O processo de produção de cachaça (Figura 1) se inicia com o cultivo da cana-de-açúcar. Após a colheita, a matéria prima deve ser destinada ao processo de moagem em até 24 horas, onde ocorre a extração do caldo fresco da cana-de-açúcar, o qual deve ser imediatamente conduzido ao processo de fermentação para evitar perda da qualidade devido as possíveis contaminações microbiológicas (Souza et al., 2013).

Com o ajuste do teor de sólido solúveis (°Brix) por meio da adição de água, origina-se o mosto. O preparo do mosto tem por objetivo aumentar o rendimento fermentativo, assegurando adequadas condições para o metabolismo das leveduras, com concentração ideal de açúcares, eliminação de contaminantes iniciais, ajuste de pH e presença de nutrientes (Valsechi, 1960; Aquarone et al., 1983). Durante a etapa de fermentação a levedura transforma os açúcares do mosto em etanol, CO₂ e compostos secundários (congêneres), responsáveis pela caracterização sensorial peculiar da bebida. Após terminada a fermentação origina-se o vinho, o qual deve ser conduzido imediatamente para a destilação. O processo de destilação consiste em separar, concentrar e selecionar compostos oriundos das etapas anteriores através das diferenças em seus pontos de ebulição e solubilidade. Quando realizada em alambiques, o vinho é separado em três porções: “cabeça” (primeira fração recolhida equivalente a 2% do volume de vinho colocado no alambique), “coração” (recolhida após a separação da primeira porção até 38% v/v de graduação alcoólica na saída do destilador) e “cauda” (restante da destilação do vinho após o recolhimento da cachaça até 14% v/v de teor alcoólico). A fração “coração” é a cachaça propriamente dita que pode ser padronizada para consumo direto ou conduzida ao envelhecimento (SOUZA et al., 2013).

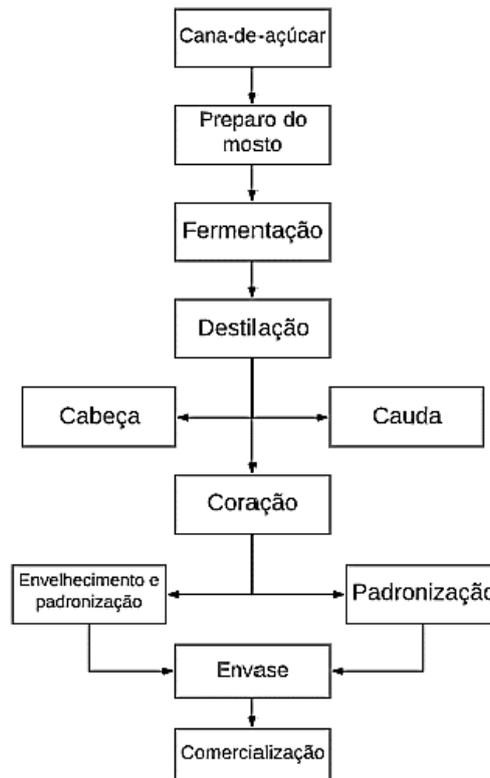


Figura 1. Fluxograma do processo de produção de cachaça.

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

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

1.2. Madeira e envelhecimento

1.2.1. Composição físico-química da madeira

De maneira geral, as madeiras podem ser agrupadas em duas categorias distintas: coníferas (moles ou *softwoods*) e folhosas (duras ou *hardwoods*). As coníferas, pertencem ao grupo das gimnospermas, que apresentam como características distintivas a folhagem na forma de agulha e a ausência de frutos (sementes descobertas). As madeiras das folhosas, pertencem ao grupo das angiospermas dicotiledôneas, que apresenta como características distintivas folhas

largas e sementes encerradas em frutos (Rowell et al., 2005). As madeiras do presente estudo (Amburana, Cabreúva e Castanheira) pertencem ao grupo das folhosas.

Holocelulose é o nome dado para o teor de polioses somado a celulose da madeira, ou seja, não considerando a lignina dentre os principais componentes macromoleculares da parede celular. Cada gênero apresenta diferentes composições no teor de lignina, hemicelulose, celulose e extrativos. Madeiras oriundas de zonas temperadas, polímeros de alta massa molar somam entre 97-99% do material da madeira, enquanto as de zonas tropicais possuem valor médio de 90%. A porcentagem de material orgânico também pode variar de acordo com a zona em que a madeira se encontra, sendo as madeiras de zonas tropicais com as maiores porcentagens. O teor de extrativos varia de 2 a 4% em temperadas, enquanto ultrapassa 10% em tropicais (Rowell et al., 2005).

Em termos estruturais as madeiras de folhosas são mais complexas que coníferas e apresentam maior diversidade nos padrões de organização celular. Os componentes químicos que compõem a madeira das folhosas são subdivididos em estrutural (celulose) e subestrutural (polioses e lignina) (Junior, Florsheim & Tommasiello Filho, 2021).

A celulose ($n(C_6H_{12}O_5)$) é o componente majoritário da madeira, respondendo por aproximadamente metade do conteúdo total. É caracterizada como polímero linear de alto peso molecular (162g/mol), constituído por um elevado número de unidades repetidas exclusivamente de β -D-glucose, que se ligam entre si através dos carbonos 1-4. Apresenta forte tendência em formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. Possui estrutura organizada e parcialmente cristalina e é insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e álcalis diluídos, em temperatura ambiente (Rowell et al., 2005). Sendo assim, não apresenta efeito direto no processo de envelhecimento.

As polioses encontram-se em torno de 30% seguido da lignina com 20% e, em menor quantidade, os extrativos com cerca de 3%. A composição celular da madeira de folhosas é muito variável e heterogênea sendo 7 a 55% de vasos; 26 a 56% fibras; 5 a 25% parênquima radial e 0 a 23% parênquima axial (Carvalho et al., 2009; Klock & Andrade, 2013; Rowell, et al., 2005).

Com relação à ultraestrutura, a camada mais externa da parede celular é a lamela média (LM), com alto teor de lignina e pectinas, responsáveis por unir as células individuais entre si, formando um tecido. Internamente à lamela média, está localizada a parede primária (P) onde as fibrilas de celulose se cruzam em formato de rede. Esta camada é composta por celulose (em menor quantidade), polioses, pectina e proteínas imersos em uma matriz de lignina. A parede secundária é depositada sobre a parede primária e consiste em 3 camadas: externa (S1), definida como camada de transição; camada média (S2) e camada interna ou parede terciária (S3). Tais

subcamadas apresentam em sua composição celulose, polioses e lignina (Klock & Andrade, 2013).

As figuras 2 e 3 abaixo representam a localização da lignina na parede celular. Percebe-se que a lignina é localizada principalmente na lamela média composta e na parede secundária, onde é depositada durante a lignificação do tecido vegetal. A maior concentração de lignina se dá nos cantos das células adjacentes, seguida pela lamela média composta e parede secundária. No processo de desenvolvimento celular a lignina é incorporada por último à parede, interpenetrando as fibrilas e aumentando a rigidez da parede. A lignina presente na parede celular está sempre associada com as polioses, as quais encontram-se facilmente disponíveis à interação com o destilado (Klock & Andrade, 2013; Schimidt et al., 2009).

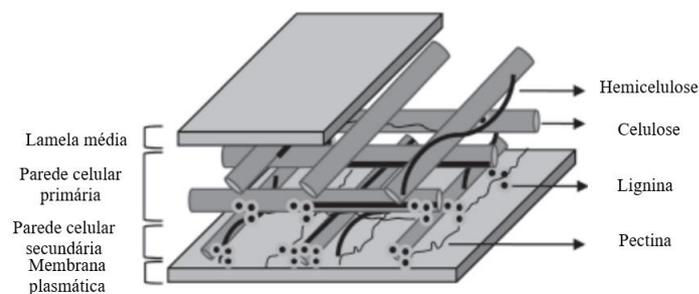


Figura 2. Desenho da estrutura tridimensional da parede celular vegetal.

Fonte: Bonawitz & Chapple, 2010 apud Cesarino, et al. (2012).

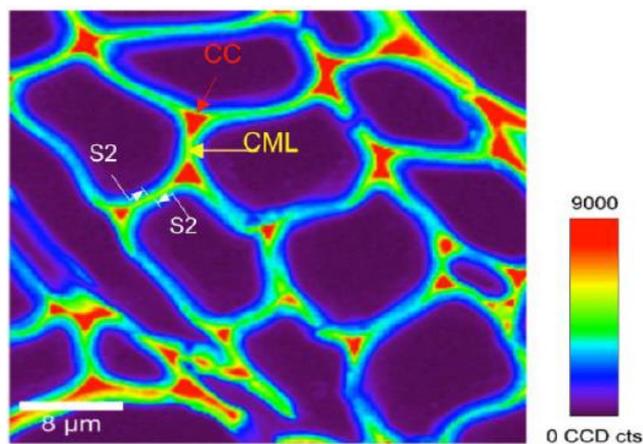


Figura 3. Imagem da concentração de lignina em células de tecido vegetal (xilema) por microscopia confocal Raman.

Fonte: SCHMIDT et al. (2010).

Legenda: CC = Canto da célula; CML = Lamela Média Composta; S2 = Camada média da parede secundária.

Além de holocelulose e lignina, a madeira também é composta por extrativos, definidos como substâncias de baixo peso molecular que representam pequena parte da madeira (cerca de 3 – 10% da madeira seca). Representam componentes acidentais ou material orgânico, compondo

ampla diversidade de compostos. Abrangem compostos como substâncias alifáticas e nitrogenadas, terpenos, carboidratos, esteroides, glicosídeos e substâncias aromáticas que são responsáveis por características como cor, aroma, resistência ao apodrecimento, gosto e propriedades abrasivas (Klock & Andrade, 2013).

Em coníferas o teor de extrativo varia entre 5 e 8% enquanto em folhosas de regiões temperadas fica entre 2 e 4%, e pode ultrapassar 10% em espécies de regiões tropicais. Sua localização nas células e tecidos da madeira dependem da função que irá exercer para a planta após formação e variam de acordo com a espécie. Em folhosas, por exemplo, cerne é rico em polifenóis e em extrativos gordurosos que formam as tiloses. Em madeiras de coníferas, no cerne, com a morte das células, ocorre a formação de extrativos em grande quantidade, e, conseqüentemente, a formação de substâncias fenólicas. Os extrativos presentes na madeira podem ser incorporados à bebida e/ou degradados em outros compostos que modificam sua composição sensorial principalmente com relação a amargor e adstringência (Viégas, 2015).

As células dos raios das madeiras de gimnospermas chegam a conter 20% de seu peso como extrativos. O cerne da madeira é constituído principalmente por materiais fenólicos na fração dos extrativos que contribuem significativamente para a resistência a fungos e mofo, protegendo a madeira contra a biodegradação. Podem ser utilizados no auxílio da caracterização e classificação de diferentes espécies de madeiras brasileiras utilizadas no processo de envelhecimento de cachaça e para o desenvolvimento de novos produtos e subprodutos de valor comercial agregado (Klock & Andrade, 2013).

1.2.2. Congêneres de maturação

A maturação de destilados em barril de madeira ocorre tipicamente durante 3 a 20 anos, porém pode continuar por 50 anos ou mais. Durante esse processo o destilado extrai preferencialmente certos componentes da madeira. A composição da madeira é o principal fator relacionado à qualidade do destilado envelhecido (Masson et al., 1996).

Sabe-se que a interação do destilado com a madeira durante o processo de envelhecimento é influenciada por diversos fatores como a origem e a espécie da madeira utilizada para confecção do barril; a tecnologia utilizada pela tanoaria (intensidade de tosta, carbonização, secagem das madeiras e tamanho do barril); a quantidade de usos do barril; o tempo de envelhecimento; a composição química inicial do destilado (congêneres voláteis, acidez e teor alcoólico) e as condições ambientais (temperatura e umidade do ar do setor de envelhecimento) (Marche & Joseph, 1975; Baldwin et al., 1967; Jackson, 2008) e condições

edafoclimáticas, tanto do local onde cresceu a árvore que originou o barril, quanto do local onde foi conduzida a secagem das madeiras após o corte, o que influencia na porosidade da madeira e consequentemente, na interação da mesma com a bebida (Taransaud, 1976; Pontallier, 1981; Vivas, 1998).

A caracterização de destilados envelhecidos é difícil devido à complexidade da composição química da bebida, resultado da interação entre os componentes do destilado e a madeira do barril. A composição de destilados envelhecidos influenciando suas características de qualidade, especialmente aroma e sabor, são originárias da decomposição, e posterior extração, das macromoléculas da madeira; reações entre os componentes da madeira e do destilado; reações entre os próprios componentes extraídos da madeira; reações entre os próprios componentes do destilado e a evaporação de compostos voláteis (van Jaarsveld & Hattingh, 2012).

A lignina é o principal constituinte da madeira que age sobre as bebidas destiladas durante o processo de maturação, originando os principais congêneres de maturação. Apenas uma pequena fração (3 a 5%) da lignina da madeira é dissolvida no destilado (Puech et al., 1989). A degradação da lignina e a oxidação dos componentes aromáticos extraídos, tais como aldeídos e ácidos, ocorrem durante a maturação.

A macromolécula de lignina apresenta ramificações de álcoois coniferílico (compostos guaiacol) e sinapílico (compostos siringol). O álcool coniferílico origina o coniferaldeído, que é convertido em vanilina, a qual, por sua vez, é oxidada e origina o ácido vanílico. O álcool sinapílico origina o sinapaldeído, que se transforma em siringaldeído, o qual é posteriormente oxidado a ácido siríngico (Puech, 1981). Esses ácidos formados podem ser esterificados na presença de etanol, formando principalmente vanilato de etila e siringato de etila.

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

De acordo com Lee, Paterson & Piggot (2001), ácidos aromáticos podem também ser convertidos em fenóis voláteis, tais como 4-metilguaiacol, 4-etilguaiacol, eugenol, guaiacol, siringol, 4-metilsiringol, 4-etilfenol. Watts & Butzke (2003) estudando amostras de *cognac* and *brandy* usando *headspace* com microextração em fase sólida acoplada a GC-MS relataram que 4 metilcetonas (2-heptanona, 2-nonanona, 2-undecanona e 2-tridecanona) podem ser usadas para

prever a idade de *cognac* com alto grau de precisão. A concentração desses compostos aumenta com o tempo de envelhecimento dos destilados, dando origem aos marcadores de envelhecimento.

Estudando destilados de uva, Cernîsev (2016) observou que a concentração dos aldeídos cinâmicos (sinapaldeído e coniferaldeído) diminuiu com o tempo de envelhecimento do destilado, provavelmente devido à oxidação. Por outro lado, a concentração de aldeídos benzóicos (siringaldeído e vanilina) e de ácidos benzóicos (siringico e vanílico) aumentaram. A transformação dos aldeídos benzóicos em seus respectivos ácidos benzóicos parece ocorrer na mesma cinética, pois a relação siringaldeído/vanilina tem sido reportada como praticamente constante para destilados envelhecidos (Canas et al., 2004; Canas et al., 2013, Rodriguez-Solana et al., 2014; Cernîsev, 2016).

As quantidades totais de compostos derivados do álcool coniferílico (soma de coniferaldeído, vanilina e ácido vanílico) e do álcool sinapílico (soma de sinapaldeído, siringaldeído e ácido siringico) aumentaram com o tempo de envelhecimento em destilados de uva (Cernîsev, 2016). No entanto, destilados com mais de 25 anos de envelhecimento apresentaram ligeira diminuição no conteúdo desses compostos aromáticos devido às transformações químicas, tais como esterificação, demetilação, descarboxilação, condensação e conversão em fenóis voláteis.

A concentração de ácido gálico em destilados envelhecidos depende do nível de tosta do barril, pois esse ácido é degradado em altas temperaturas (Cabrita et al., 2011). Assim sendo, esse composto é mais abundante em destilados envelhecidos em barris que receberam tosta fraca ou média (Canas et al, 2008).

Vanilina é o aldeído fenólico que mais influencia o aroma de destilados devido ao seu baixo limiar de detecção sensorial (320 µg/L), trazendo aromas agradáveis de baunilha (Boidron et al., 1988). Destilados de uva de alta qualidade foram associados com alta relação ácido gálico/vanilina na composição (van Jaarsveld et al., 2009; Gimenez-Martínez et al., 2001; Gómez-Cordovés et al., 1997), podendo ser usada como parâmetro para definir a qualidade da bebida.

A formação de ésteres também ocorre durante o envelhecimento da cachaça, principalmente devido às reações de esterificação entre os álcoois e os ácidos da bebida (Masson et al., 2007). O etanol pode reagir com ácidos derivados do ácido pirúvico, tais como o ácido láctico e o acético, e com os demais ácidos orgânicos: butírico, capróico, cáprico e láurico. O acetato de etila é o éster predominante em cachaças, correspondendo a cerca de 80% do total de ésteres da bebida. É oriundo da esterificação entre etanol e ácido acético, sendo formado também

com o decorrer do período de maturação. Entretanto, há diversos outros ésteres presentes, principalmente ésteres derivados de ácidos graxos (Janzanti, 2004).

1.2.3. Características gerais das madeiras tropicais

O Brasil apresenta grande diversidade de flora e inúmeras variedades de espécies de madeira com viabilidade de uso para a confecção de barris, visando o envelhecimento de cachaça (Mori et al., 2003). Estudos baseados na composição química e aspectos físico-químicos da madeira tornam-se imprescindíveis pois colaboram para a melhoria da qualidade da cachaça no Brasil. No entanto, são necessárias pesquisas mais aprofundadas a fim de consolidar o processo de envelhecimento em madeiras brasileiras no que diz respeito à toxicidade, previsão de aromas e sabores, sustentabilidade florestal, durabilidade e resistência tanoeira, além da aceitação pelo consumidor.

A *Amburana cearensis* 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. Nesta espécie nota-se aromas predominantes de especiarias como anis, canela, cravo e pimenta doce. Também é possível perceber aromas adocicados como baunilha, mel, flores e erva doce. As sensações predominantes em boca são adocicadas, amadeirado e aveludado (Silva, 2018).

Há diversas espécies utilizadas na tanoaria brasileira cujo nome popular dá-se por Cabreúva ou Bálsamo. As espécies *Myroxylon peruiferum*, *Myroxylon balsamum* e *Myrocarpus frondosus* são as mais utilizadas na confecção de barris pelas tanoarias brasileiras. Cada uma possui características físicas e sensoriais peculiares. No geral, pode-se perceber nestas espécies, aroma predominantemente herbáceo e notas de cardamomo, gengibre, medicinal, musgo e grama seca durante o processo de envelhecimento (Silva, 2018) porém, a madeira in natura possui aromas e sabores imperceptíveis (Junior, L. S.; Florsheim, S. M. B.; Tommasiello Filho, 2021).

Myrocarpus frondosus pertencente também à fabaceas são árvores de grande porte com os indivíduos ultrapassando 20 metros. Trata-se de espécie com ocorrência no sudoeste paraguaio, norte da Argentina e nas Regiões Sul, Sudeste e Nordeste do Brasil (Junior, L. S.; Florsheim, S. M. B.; Tommasiello Filho, 2021). Atualmente, trata-se de uma espécie rara no Brasil e estima-se que sua utilização para o envelhecimento de cachaça limita-se a barris antigos e exauridos devido ao extenso uso.

Myroxylon balsamum e *Myroxylon peruiferum* são espécies de ampla dispersão na Mata Atlântica e no Cerrado, respectivamente (Brito, C. N., Cardoso, E. F. & Venturoli, F, 2018; Sebbenn et al., 1998). *Myroxylon balsamum* pertence à família Fabaceae e ocorre desde o México até a Argentina e Paraguai onde é conhecida por quina-quina (Lorenzi, 1992). É conhecida como Cabreúva vermelha e ocorre em Floresta Estacional Perenifólia. Trata-se de uma madeira pesada, dura ao corte, cerne castanho avermelhado, textura média, brilho moderado, lisa ao tato, odor característico, gosto imperceptível (Junior, L. S.; Florsheim, S. M. B.; Tommasiello Filho, 2021). Não foram encontradas descrições sensoriais para destilados envelhecidos em madeiras da espécie *Myroxylon balsamum*, porém, Leão (2006) descreve a madeira desta espécie com cheiro característico balsâmico e agradável e gosto levemente adstringente.

Myroxylon peruiferum, espécie utilizada neste estudo e popularmente conhecida como Pau-de-bálsamo, Bálsamo ou Cabreúva, é definida como uma madeira pesada, de cerne castanho-amarelado a marrom-claro. As árvores possuem até 20 metros de altura e ocorrem principalmente em florestas estacionais e ribeirinhas (Carvalho, 2006). Além da utilização como produto madeireiro, destaca-se pelo uso medicinal, farmacêutico e químico pela presença de óleo-resina, cumarina e terpenos (Simas et al., 2004; Cartaxo et al., 2010; Custódio & Veiga-Junior, 2012;)

A castanheira (*Bertholletia excelsa*) pertence à família Lecythidaceae, é uma árvore nativa da Amazônia. A castanheira ocorre em florestas de terra firme, onde pode formar aglomerações (castanhais) com densidades entre 15-20 indivíduos por hectare (Mori & Prance, 1990). Trata-se de árvore de grande porte que se desenvolve bem em regiões de clima quente e úmido. Na fase adulta podem atingir 60m de altura (grande porte) (Muller et al., 1995). A madeira, apesar de muito boa para forros, paredes e soalhos, não tem uso constante devido a seus frutos possuírem maior valor comercial (Silva, 2006; Silva, Lisboa & Lisboa, 1977). Em razão de estar protegida por lei ambiental que impede o corte e a comercialização de madeira virgem, está atualmente suspensa para elaboração de novos barris destinados ao envelhecimento de bebidas. Porém, a comercialização de cachaça envelhecida em barris de castanheira segue sustentada pela utilização de barris de segundo e extenso uso e de árvores cortadas para renovação do plantio de produtores e comercializadores de castanhas.

As sensações em boca são de adstringência (madeira verde), amargor, resina e medicinal. A castanheira (*Bertholletia excelsa*) é conhecida popularmente como “o carvalho brasileiro” por ser rica em vanilina, trazendo aromas associados a junção do tostado com baunilha, chocolate e caramelo. Após tosta reduz também a intensidade vegetal de madeira nova e enriquece a percepção sensorial de castanhas.

1.2.4. Carvalho vs. madeiras brasileiras

O envelhecimento de bebidas em carvalho e em madeiras brasileiras apresenta diferenças significativas devido às características únicas desses tipos de madeira. As experiências sensoriais únicas e distintas, são influenciadas por fatores químicos, físicos e culturais. A madeira pode afetar significativamente o perfil aromático e de sabor da bebida, tornando o processo de envelhecimento parte essencial da produção de bebidas alcoólicas de alta qualidade. A escolha da madeira ideal para envelhecimento é influenciada por diversos fatores como composição química, perfil sensorial, interação destilado-madeira, clima e solo, custo e disponibilidade, herança cultural local e legislação.

O carvalho (gênero *Quercus sp*) é a madeira mais utilizada para o envelhecimento de bebidas alcoólicas fermentadas e destiladas no mundo. O uso de barris de carvalho para envelhecimento é prática que se consolidou ao longo de séculos. As espécies de carvalho utilizadas possuem diferentes composições químicas e anatômicas bem como técnicas de tanoaria que podem ser aplicadas influenciando diretamente o processo de envelhecimento. Além da origem botânica do carvalho, fatores de origem geográfica como variações do solo e clima nas florestas, bem como o modo de secagem, influenciam diretamente no potencial para agregar aromas e sabores da madeira (Chatonnet, 1992). A madeira de carvalho modifica o aroma e sabor do destilado através do contato com a bebida durante o período de envelhecimento. Além das características sensoriais previsíveis e consolidadas, o carvalho possui tecnologia favorável para a tanoaria como dureza, porosidade e resistência mecânica.

A madeira de carvalho (*Quercus sp.*) está localizada nas zonas temperadas no hemisfério norte do planeta (Lacroix, 2006), o que demanda necessidade de importação de países europeus ou norte-americanos. Somente parte das cachaças no Brasil são submetidas ao envelhecimento devido ao elevado custo do processo.

O processo de maturação em barris de madeira provenientes do Brasil tem encontrado aplicação em diversas categorias de bebidas, tais como cerveja, cachaça e vinho (Guimarães et al., 2020; Maia, Marinho e Nelson, 2020; Merkyté et al., 2020). Este processo pode enriquecer a complexidade, singularidade e qualidade das bebidas, uma vez que as madeiras brasileiras apresentam perfis sensoriais distintos devido à grande diversidade de variedades disponíveis como Amburana (*Amburana Cearensis*), Bálsamo (*Myroxylon peruiferum* e *Mycrocarpus frondosus*), Castanheira (*Bertholletia excelsa*), Jequitibá (*Cariniana legalis*), Cedro (*Cedrela odorata*), Freijó (*Cordia goeldiana*), Grápia (*Apuleia leiocarpa*) e Ipê (*Tabebuia heptaphylla* e *Tabebuia chrysotricha*) (Silva, 2018). Isso permite a valorização não apenas da cultura e identidade, mas também fomenta a inovação, sustentabilidade e as potencialidades de marketing associadas.

Neste sentido, a Indicação Geográfica (IG) é o mecanismo legal utilizado em variados produtos como vinhos destilados e produtos agroalimentares no geral (Antonioli, et al 2021, Mendes e Silva 2021; Charzyński, 2017; Gomes, Silva e Leitão 2017), para proteger e promover aqueles que possuem uma origem geográfica específica e características distintas associadas a essa região. No caso da cachaça, a obtenção da indicação geográfica tem sido a estratégia adotada por produtores para valorizar e diferenciar suas marcas no mercado nacional e internacional.

O Instituto Brasileiro da Cachaça (IBRAC) tem desempenhado um papel importante na promoção da indicação geográfica de cachaças brasileiras. Por meio de registros de Denominação de Origem (DO), o IBRAC tem buscado destacar as peculiaridades regionais e os processos de produção específicos de diferentes regiões produtoras de cachaça no Brasil (IBRAC, 2019).

Nesse contexto, a incorporação de madeiras tropicais durante o processo de envelhecimento surge como estratégia adicional para valorizar o produto. A utilização no envelhecimento de bebidas pode ressaltar a herança cultural e a identidade local. Isso é especialmente relevante para bebidas como a cachaça, que tem ligação profunda com a cultura e história do Brasil.

1.2.5. Influência da tosta

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

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

A intensidade de tosta é geralmente classificada como fraca, média ou forte e pode ser realizada com fogo direto ou resistência elétrica, sem a utilização de gás ou substâncias que

possam comprometer o barril. Quando utilizado fogo, o braseiro é alimentado com madeiras da mesma espécie do barril (Mosedale & Puech, 1998).

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

Castro, Villa e Arcarde, (2021) verificaram que o nível de tosta interna no barril influenciou na composição fenólica de cachaça ao longo do período de envelhecimento por 60 meses em carvalho. Amostras envelhecidas em barris com tosta apresentaram maior e mais rápida evolução da concentração fenólica total e maior teor de congêneres de envelhecimento, além de terem apresentado maiores notas na avaliação sensorial.

1.2.6. A reutilização de barris

Entre os diversos fatores que interferem o processo de envelhecimento, encontra-se a prática da reutilização de barris. O reuso leva em consideração a extensa vida útil do barril, no que diz respeito a deterioração da madeira ao longo dos anos. No Brasil, os barris de carvalho são comumente importados de fábricas que produzem Whisky e, ao chegar no país, sua sobrevida ainda contribui para transformar as características físico-químicas e sensoriais da cachaça.

Segundo Conner, Reid e Jack (2003), a alta atividade de maturação pode ser capaz de maturar um destilado com características sensoriais mais intensas. Após diversos reusos, a atividade do barril irá diminuir, trazendo características sensoriais mais suaves. Outras variáveis também são importantes para garantir o uso máximo de um barril, além do número de vezes que um barril é recarregado, como o tempo de armazenamento do destilado e as condições ambientais do setor de envelhecimento. Portanto, uma gestão cuidadosa dos estoques de barris e de suas utilizações é necessária para garantir um fornecimento contínuo produtos de qualidade.

A reutilização contínua e exacerbada de um barril esgota os níveis de cor e extrativos disponíveis a ponto de não possibilitar uma maturação satisfatória no produto. Entretanto, ao

atingir níveis elevados de esgotamento, o barril ainda pode passar por um processo de reforma, em que objetiva o rejuvenescimento através da remoção e retosta da camada superficial interna. Ao atingir o ponto de exaustão, os barris devem ser removidos do sistema de envelhecimento e novos barris introduzidos. Uma proporção desses barris exauridos pode ser enviada para restauração, mas essa prática não reestabelece as características de um barril virgem (nunca utilizado para o processo de envelhecimento de bebida) (Conner, Reid & Jack, 2003).

Smith (2010) analisou camadas mais profundas da aduela do barril e mostrou que contém constituintes da madeira nova, como lactonas de carvalho e taninos. Além disso, mostrou que o processo de raspagem das aduelas com a remoção de até 8 mm de madeira esgotada, combinado com a retosta da madeira exposta, foi capaz de restaurar 85% da atividade de um barril novo.

Referências

- ANTONIOLI, M., CARBONE, A., & MASSINI, S. (2021). Protected Geographical Indication and its effects on international competitiveness: The case of Cognac. **Food Policy**, 101, 102046.
- AQUARONE, E.; LIMA, U. A.; BORZANI, W. **Biotecnologia: alimentos e bebidas produzidas por fermentação**. São Paulo: Edgar Blucher, 1983. v. 5. 243 p.
- BALDWIN, S.; BLACK, R.A.; ANDREASEN, A.A.; ADAMS, S.L. Aromatic congener formation in maturation of alcoholic distillates. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 15, p. 381-385. 1967.
- BOIDRON, J.N.; CHATONNET, P.; PONS, M. Effects of wood on aroma compounds of wine. **Conn. Vigne Vin**, v.22, p.275-294, 1988.
- BORTOLETTO, A.M.; ALCARDE, A.R. Congeners in sugar cane spirits aged in casks of different woods. **Food Chemistry**, v.139, p.695-701, 2013.
- BRASIL. **Decreto nº 6.871, de 04 de julho de 2009**. Regulamenta a Lei nº8.918, de 14 de junho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. Diário Oficial, Brasília, 04 Jun. 2009.
- BRASIL. Leis, decretos etc. **Instrução Normativa n. 13 de 29 de junho de 2005**. Diário Oficial da União, 2005. Disponível em: <https://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=30/06/2005&jornal=1&pagina=3&totalArquivos=256>. Acesso em: 16 de junho de 2021.

- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **A cachaça no brasil: dados de registro de cachaças e aguardentes**/Secretaria de Defesa Agropecuária. Brasília: MAPA/AECE, 2021. 27p. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/publicacoes/anuario-cachaca2020-web.pdf>. Acesso em: 16 de agosto de 2021.
- Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Anuário da cachaça 2021** / Secretaria de Defesa Agropecuária. – Brasília : MAPA/AECS, 2022. 29 p. ISBN: 978-85-7991-173-6
- BRASIL. **Portaria n. 339 de 28 de junho de 2021**. Projeto de Instrução Normativa, 2016. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/aceso-a-informacao/participacao-social/consultas-publicas/2021/consulta-publica-padroes-de-identidade-e-qualidade-da-aguardente-de-cana-e-da-cachaca>. Acesso em: 22 de janeiro de 2022.
- BRASIL. **Portaria n. 539 de 26 de dezembro de 2022**. Diário Oficial da União, 2022. Disponível em: <https://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=27/12/2022&jornal=515&pagina=13>. Acesso em: 20 de janeiro de 2022.
- BRASIL. **Portaria n. 90 de 23 de agosto de 2016**. Projeto de Instrução Normativa, 2016. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/aceso-a-informacao/participacao-social/consultas-publicas/2015-2017/portaria-no-90-de-agosto-de-2016>. Acesso em: 20 de janeiro de 2022.
- BRITO, C. N.; CARDOSO, E. F. & VENTUROLI, F. **Espécies Arbóreas da Escola de Agronomia da Universidade Federal de Goiás** [manuscrito]. 71p. 2018.
- CABRITA, M.J.; BARROCAS DIAS, C.; COSTA FREITAS, A.M. Phenolic acids, phenolic aldehydes and furanic derivatives in oak chips: American vs. French oaks. **South Africa Journal of Enology and Viticulture**, v.32, p.204-210, 2011.
- CANAS, S.; CALDEIRA, I.; BELCHIOR, A.P. Extraction/oxidation kinetics of low molecular weight compounds in wine brandy resulting from different ageing technologies. **Food Chemistry**, v. 138, p. 2460-2467. 2013.
- CANAS, S.; CASANOVA, V.; BELCHIOR, A.P. Antioxidant activity and phenolic content of Portuguese wine age brandies. **Journal of Food Composition Analysis**, v.21, p.626-633, 2008.

- CANAS, S.; QUARESMA, H.; BELCHIOR, A.P.; SPRANGER, M.I.; BRUNO-DE-SOUSA, R. Evaluation of wine brandies authenticity by the relationships between benzoic and cinnamic aldehydes and between furanic aldehydes. **Ciência e Técnica Vitivinícola**, v.19, p.13-27, 2004.
- CARDOSO, M. G. **Produção de aguardente de cana**. 2.ed. Lavras: Editora UFLA, 2006.
- CARTAXO, S. L.; ALMEIDA SOUZA, M. M.; ALBUQUERQUE, U. P. Medicinal plants with bioprospecting potential used in semi-arid northeastern Brazil. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 131, n. 2, p. 326-342, 2010.
- CARVALHO, P. E. R. **Espécies arbóreas brasileiras**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2006. v. 2, 627 p.
- CASTRO, M. C., VILLA, E. S., ALCARDE, A. R. Napping-UFP as a tool to compare cachaça of different toasts and aging times between experts and consumers. In: **7th Worldwide Distilled Spirits Conference**, 2021, Edinburgh. Anais, 2021.
- CERNÍSEV, S. Analysis of lignina-derived phenolic compounds and their transformations in aged wine distillates. **Food Control**, 2016 v. 73, p. 281-290. 2016. (<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.08.015>).
- CHARZYŃSKI P., AGNIESZKA L., MONIKA M. 2017. Portugal as a culinary and wine tourism destination **Geography and Tourism**, Vol. 5, No. 1 (2017), 87-102, Semi-Annual Journal eISSN 2449-9706, ISSN 2353-4524.
- CHATONNET, P. Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique – 1ère partie. **Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin**, v.23, n.2, p.77-78, 1989.
- CHATONNET, P.; DUBOURDIEU, D. Comparative study of the characteristics of American white oak (*Quercus alba*) and European oak (*Quercus petraea* and *Quercus robur*) for production of barrels used in barrel ageing wines, **American Journal of Enology and Viticulture**, v.49, p.79-85, 1998.
- CONNER, J.; REID, K.; JACK, F. Maturation and blending. Em: RUSSELL, I.; STEWART, G.; BAMFORTH, C. Whisky. **Technology, Production and Marketing**. London, U. K: Elsevier. cap.7, p. 209-240. 2003.
- CUSTÓDIO, D. L.; VEIGA-JUNIOR, V. F. True and common balsams. **Revista Brasileira de Farmacognosia** v. 22, n. 6, p. 1372–1383, 2012.
- EUROMONITOR INTERNATIONAL. (2021). **Global Spirits Report 2021**. Disponível em: <https://www.euromonitor.com/spirits>.

- GIMENEZ-MARTÍNEZ, R.; LÓPEZ-GARCÍA DE LA SERRANA, H.; VILLALÓN-MIR, M.; NAVARO-ALARCÓN, M.; OLALLA-HERRERA, M.; CABRERA-VIQUE, C.; LÓPEZ-MARTÍNEZ, M.C. Study of vanillin, syringaldehyde and gallic acid content in oak wood and wine spirits mixtures: Influence of heat treatment and chip size. **Journal of Wine Research**, v.12, p.175-182, 2001.
- GOMES, E. F., SILVA, A., & LEITÃO, N. C. (2017). Economic analysis of protected designation of origin wines. **International Journal of Wine Business Research**, 29(4), 361-377.
- GÓMEZ-CORDOVÉS, C.; BARTOLOMÉ, B.; JIMENO, M.L. Identificación of 2,3-dihydroxy-1-guaiacylpropan-1-one in brandies. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 873-876. 1997.
- GUIMARÃES, B. P., NEVES, L. E. P., GUIMARÃES, M. G., & GHESTI, G. F. (2020). Evaluation of maturation congeners in beer aged with Brazilian woods. **Journal of Brewing and Distilling**, 9(1), 1-7.
- Instituto Brasileiro da Cachaça (IBRAC). (2019). **IG cachaça**. Disponível em: <https://ibrac.net/ig-cachaca>
- Instituto Brasileiro da Cachaça (IBRAC). (2021). **Cachaça - Mercado interno**. Disponível em: <https://ibrac.net/servicos/mercado-interno>.
- JACKSON, R.S. **Wine science: Principles and applications** (3rd ed.). Elsevier: Academic Press, 2008.
- JANZANTI, N. S. **Compostos voláteis e qualidade de sabor de cachaça**. Tese de Doutorado Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas. 2004. 179 p.
- JUNIOR, L. S.; FLORSHEIM, S. M. B.; TOMMASIELLO FILHO, M. **Anatomia e identificação da madeira de 90 espécies tropicais comercializadas em São Paulo**. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2021.
- KLOCK, U.; MUÑIZ, G. ; HERNANDEZ, J.; ANDRADE, A. Química da madeira. Curitiba : UFPR. 86p. Apostila. 2005.
- LACROIX, J. P. Le bois de Tonnellerie. **De la forêt à la Vigne et au Vin**. Ed. Gerfaut, 2006.
- LEÃO, M.M. **Influência do termotratamento na composição química da madeira de amburana (*Amburana cearensis*), bálsamo (*Myroxylon balsamum*) e carvalho (*Quercus sp.*) e o impacto no aroma de uma solução modelo de cachaça**. Dissertação (Mestrado), Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba. 2006.

- LEE, K.Y.M.; PATERSON, A.; PIGGOTT, J.R.; RICHARDSON, G.R. Origins of flavor in whiskies and a revised flavour wheel: A review. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 107, p. 287-313. 2001.
- LITCHEV, V. Influence of oxidation processes on the development of the taste and flavour of wine distillates, **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 40, p. 31-35. 1989.
- LORENZI, H. 1992. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. Editora Plantarum Ltda.
- MADRERA, R. R.; GOMIS, D. B.; ALONSO, J. J. M. Characterization of cider brandy on the basis of aging time. **Journal of Food Science**, v. 68, p. 1958-1961. 2003.
- MAIA, A. B.; MARINHO, L. S.; NELSON, D. L. Certification of amburana in the aging of cachaça (2020). **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 9, n. 12, p. e3891210644, 2020. DOI: 10.33448/rsd-v9i12.10644.
- MARCHE, A.; JOSEPH, E. Étude théorique sur le cognac, sa composition et son vieillissement naturel en fûts de chêne. **Revue Française d'OEnologie**, v. 57, p. 1-106. 1975.
- MASSON, G.; PUECH, J.L.; MOUTOUNET, M. Composition chimique du bois de tonnellerie. **Bulletin de l'O.I.V**, v.785-786, p.634-657, 1996.
- MASSON, J.; CARDOSO, M.G.; VILELA, F.J.; PIMENTEL, F.A.; MORAIS, A.R.; ANJOS, J.P. Parâmetros físico-químicos e cromatográficos em aguardentes de cana queimada e não queimada. **Ciência e Agrotecnologia**, v.31, n.6, 2007.
- MENDES, E. & SILVA, A. (2021). Whisky como Denominação de Origem Protegida: Uma análise dos casos de Scotch Whisky e Bourbon Whiskey. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, 59, e217041.
- Merkytė, Vakarė, Edoardo Longo, Giulia Windisch, and Emanuele Boselli. 2020. "Phenolic Compounds as Markers of Wine Quality and Authenticity" **Foods** 9, no. 12: 1785. <https://doi.org/10.3390/foods9121785>
- MORI, F. A.; 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 e Tecnologia de Alimentos**, v.23, p.396-400, 2003.
- MOSEDALE, J. R.; PUECH, J. L. Wood maturation of distilled beverages. **Trends in Food Science & Technology**, v. 9, n. 3, p. 95 101, 1998.
- MOSEDALE, R. J.; FORD, A. Variation of the flavour and extractives of european oak wood from two French forests. **Journal of Science Food Agriculture**, v.70, p. 213-281. 1996.

- NISHIMURA, K.; ONISHI, M.; MASUDA, M.; KOGA, K.; MATSUYAMA, R. Chemical analysis of whisky maturation. In: PIGGOTT, J. R. (Ed.). *Flavour of distilled beverages: origin and development*. Chichester, UK: Ellis Horwood, 1983. 241 p.
- ONISHI, M.J.; GUYMON, J.F.; CROWLELL, E.A. Changes in some volatile constituents of brandy during aging. *American Journal of Enology and Viticulture*, v.28, p.152-158, 1977.
- PARAZZI, C.; ARTHUR, C. M.; LOPES, J. J. C.; BORGES, M. T. M. R. Avaliação e caracterização dos principais compostos químicos da aguardente de cana-de-acúcar envelhecida em toneis de carvalho (*Quercus* sp.). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 28, p. 193-199. 2008
- PASCAL CHATONNET; DENIS DUBOURDIE; JEAN-NOËL BOIDRON; MONIQUE PONS (1992). The origin of ethylphenols in wines. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 60(2), 165–178. doi:10.1002/jsfa.2740600205
- PONTALLIER, P. **Recherche sur les conditions d'élevage des vin rouges. Role des mecanismes oxydatifs**. 1981. 100p. Thèse (Doct-Ing.). Université Bourdeaux II, Bourdeaux, 1981.
- PUECH, J.L. Extraction and evolution of lignin products in Armagnac natured in oak. *American Journal of Enology and Viticulture*, v.32, p.11-114. 1981.
- PUECH, J.L.; LÉAUTÉ, R.; CLOT, G.; NOMDEDEU, L.; MONDIÉS, H.; CASTAGNET, P. Evolution of volatile and phenolic constituents of cognac during aging. *Sciences des Aliments*, v.4, p.65-80, 1984.
- PUECH, J.L.; ROBERT, A.; MOUTTET, B. Evolution of oak wood lignin subjected to flash hydrolysis. *Holzforschung*, v.43, p.235-238, 1989.
- RAMIREZ RAMIREZ, G. **Étude de la sorption des composés d'arôme du vin par le bois de chêne en système modèle d'élevage en fûts**. Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne, 2002.
- ROWELL, R. M.; **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**, 1st ed., CRC Press: Madison, 2005.
- SCHMIDT, U. MÜLLER, J. & KOENEN, J. Confocal Raman Imaging of Polymeric Materials. In: DIEING T., HOLLRICHER O., TOPORSKI J. *Confocal Raman Microscopy*. Springer Series in Optical Sciences, vol 158. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-12522-5_11. 2010.
- SCHWARZ, M.; RODRÍGUEZ, M.C.; GUILLÉN, D.A.; BARROSO, C.G. Analytical characterization of a Brandy de Jerez during its ageing. *European Food Research and Technology*, v. 232, p. 813–819. 2011.

- SEBBENN, A. M.; SIQUEIRA, A. C. M. F.; KAGEYAMA, P. Y.; MACHADO, J. A. R. **Parâmetros genéticos na conservação da cabreúva** - *Myroxylon peruiferum* L.F. Allemão. *Scientia Forestalis*, Piracicaba, n. 53, p. 31-38, jun. 1998.
- SILVA, A. A. **Compostos fenólicos em madeiras brasileiras**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- SILVA, J. M. **Cachaça**: história, gastronomia e turismo. São Paulo: Editora SENAC, 2018.
- SILVA, M. F.; Lisboa, P. L. B.; Lisboa, R. C. L. **Nomes Vulgares de Plantas Amazônicas**. Belém: INPA. 222 p. 1977.
- SIMAS, N. K. et al. Natural products for dengue transmission control: larvicidal activity of *Myroxylon balsamum* (red oil) and of terpenoids and phenylpropanoids. **Química Nova**, v.27, n. 1, p. 46-49. 2004.
- SINGLETON, V. L. Maturation of wines and spirits: comparisons, facts and hypotheses. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.46, n.1, 1995.
- SMITH, F., 2010. DBS helps wineries roll out “almost new” barrels. *Australian & New Zealand Grapegrower & Winemaker* 552, 50–51.
- SOUZA, L. M.; ALCARDE, A. R.; LIMA, F. V.; BORTOLETTO, A. M. **Produção de cachaça de qualidade**. Piracicaba: ESALQ. 72 p. 2013.
- TARANSAUD, J. **Le livre de la tonnellerie**. Paris, 1976.
- VALSECHI, O. **Aguardente de cana-de-açúcar**. 4 ed. São Paulo: Livroceres, 1960. 120 p.
- van JAARSVELD, F P.; HATTINGH, S. Rapid induction of ageing character in brandy products. Ageing and general overview. **South African Journal of Enology and Viticulture**, v.33, p.225-252. 2012.
- van JAARSVELD, F.P., HATTINGH, S.; MINNAAR, P. Rapid induction of aging haracter in brandy products – Part II. Influence of type of oak. **South African Journal of Enology and Viticulture**, v.30, n.1, p.16-23, 2009.
- VIÉGAS, E. K. D. **Potencialidade de eucaliptos para o armazenamento ou envelhecimento de cachaça**. Tese (doutorado). 121 p. ESALQ/USP. Piracicaba, 2015.
- VIVAS, N. **Manuel de tonnellerie**. Paris: Editions Féret, 1998. 155p.
- WATTS, V.; BUTZKE, C. Analysis of microvolatiles in brandy: Relationship between methylketone concentration and cognac age. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.83, p.1143-1149. 2003.

2. DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA E ANÁLISE DE CONGÊNERES DE ENVELHECIMENTO EM MADEIRAS TROPICAIS

Resumo

O trabalho apresenta o desenvolvimento de metodologia analítica para a determinação simultânea de 09 compostos representativos para o envelhecimento de cachaça: ácido gálico, 5-HMF, furfural, ácido vanílico, ácido sirínico, vanilina, siringaldeído, coniferaldeído e sinapaldeído. Esses compostos, incluindo fenólicos de baixo peso molecular e aldeídos furânicos, são cruciais para as propriedades sensoriais e a qualidade das bebidas envelhecidas. A metodologia desenvolvida é relevante, uma vez que não havia na literatura abordagem específica para madeiras tropicais. O método possibilita análise mais abrangente e precisa das cachaças envelhecidas em barris de madeiras de Amburana, Cabreúva e Castanheira, contribuindo para a compreensão e o aprimoramento dos processos de envelhecimento dessas bebidas destiladas. O objetivo deste trabalho foi desenvolver metodologia cromatográfica que pudesse ser aplicada para diferentes espécies de madeiras tropicais. Além disso, qualificar e quantificar os compostos de envelhecimento ao longo do processo de envelhecimento na tentativa de identificar padrões específicos para cada espécie de madeira estudada e a possível influência da tosta interna dos barris. A metodologia desenvolvida atende aos parâmetros analíticos de seletividade, linearidade e precisão esperados. Não foram encontradas diferenças significativas para tosta dos barris. Ao final do período de envelhecimento observado (24 meses), a maior concentração de congêneres é para a espécie de Amburana.

Palavras-chave: Cachaça, CLAE, congêneres de envelhecimento, madeiras tropicais.

DEVELOPMENT OF METHODOLOGY AND ANALYSIS OF AGING CONGENERS IN TROPICAL WOODS

Abstract

The study presents the development of an analytical methodology for the simultaneous determination of 09 representative compounds for cachaça aging: gallic acid, 5-HMF, furfural, vanillic acid, syringic acid, vanillin, syringaldehyde, coniferaldehyde, and sinapaldehyde. These compounds, including low molecular weight phenolics and furanic aldehydes, are crucial for the sensory properties and quality of aged beverages. The developed methodology is relevant, as there was no specific approach for tropical woods in the literature. The method allows for a more comprehensive and accurate analysis of cachaça aged in tropical wood barrels.

(Chestnut Tree, Amburana and Cabreuva), contributing to the understanding and improvement of the aging processes of these distilled beverages. The aim of this study was to develop a chromatographic methodology that could be applied to different tropical wood species. Furthermore, to qualify and quantify the aging compounds throughout the aging process in an attempt to identify specific patterns for each studied wood species and the possible influence of internal barrel toasting. The developed methodology meets the expected analytical parameters of selectivity, linearity, and precision. No significant differences were found for barrel toasting. At the end of the observed aging period (24 months), the highest concentration of congeners is found for the Amburana species.

Keywords: Cachaça, HPLC, aging congeners, tropical woods.

2.1. Introdução

A cachaça é o destilado brasileiro produzido a partir da destilação do mosto de caldo de cana-de-açúcar fermentado com teor alcoólico de 38-48% por volume a 20 °C (Brasil, 2022). O processo de produção da bebida envolve a extração do caldo de cana, fermentação e destilação, podendo ser padronizada para consumo direto ou submetida ao processo de envelhecimento em tonéis de madeira (Alcarde et al., 2012).

Embora o envelhecimento não seja obrigatório para a cachaça, envolve diversas interações físico-químicas importantes entre a madeira e o destilado, resultando em maior complexidade sensorial da bebida, tornando-o essencial para agregar valor ao produto (Ramírez-Ramírez, 2002). Por esse motivo, de acordo com a legislação brasileira (Brasil, 2022), a cachaça pode ser denominada como *premium* quando envelhecida em tonéis de madeira com capacidade de até 700 L, por período mínimo de um ano e como *extra-premium*, quando envelhecida nas mesmas condições no mínimo 3 anos, pois ao longo do tempo ocorre o aprimoramento da qualidade sensorial do produto (Castro et al., 2020).

Aquino (2016) desenvolveu metodologia de análise para compostos de envelhecimento validada para as madeiras de carvalho e bálsamo. O método desenvolvido apresentou todos os requisitos necessários (linearidade, precisão e exatidão) para aplicação como protocolo padrão para quantificação dos compostos analisados em cachaças envelhecidas, porém, quando utilizado em outras espécies de madeiras tropicais, observou-se variações nos resultados encontrados.

Desta forma, este estudo teve por objetivo o desenvolvimento de nova metodologia cromatográfica para analisar cachaça envelhecida em barris de madeiras tropicais.

2.2. Material e Métodos

2.2.1. Cachaça

A cachaça utilizada foi produzida na Destilaria Piloto do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo utilizando as safras dos anos de 2012 a 2014. Os colmos de cana-de-açúcar da variedade SP 81-3250, cultivada na ESALQ, foram esmagados em moenda e o caldo extraído conduzido a um decantador para a retirada das impurezas sólidas (bagacilho e terra). A concentração de sólidos solúveis do caldo decantado foi ajustada para 18°Brix, mediante diluição com água potável, em tanques de diluição de caldo. O caldo diluído foi encaminhado às dornas de fermentação, onde recebeu a inoculação de fermento selecionado da cepa CA-11 (LNF, Bento Gonçalves-RS), previamente reativado conforme as recomendações do fabricante. O caldo fermentado (vinho) foi destilado em alambique de dois corpos. Durante a destilação, ocorreu a separação das frações “cabeça” (2% do volume útil da caldeira), “coração” ou cachaça (destilado recuperado após a separação da fração “cabeça” e até 40% de etanol na fração à saída do condensador). Após a fabricação da cachaça, a fração coração do destilado foi acondicionada em um tonel de 50.000L de Amendoim (madeira considerada inerte) até atingir o volume mínimo necessário para preenchimento dos barris de madeiras tropicais.

2.2.2. Amostras de cachaças envelhecidas em madeiras tropicais

Foram estudadas amostras de cachaças envelhecidas em barris de Amburana (*Amburana cearensis*), Cabreúva (*Myroxylon peruiferum*) e Castanheira (*Bertholletia excelsa*) com como sem tosta interna. A tosta utilizada é classificada como média pois neste padrão, definido pela tanoaria, o barril é exposto ao calor gerado por resistência elétrica entre 180 e 200 ° C, pelo período de 40 a 60 minutos. O processo de análise se baseou na cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE, do inglês High-performance Liquid Chromatography (HPLC)).

Todos os barris utilizados para envelhecimento possuíam volume de 200 litros. Após o primeiro uso, foram esvaziados, previamente lavados e enchidos com água durante 24 horas antes do preenchimento com cachaça. O local de envelhecimento é mantido sob temperatura ambiente (22 ± 5 °C), umidade relativa de $55 \pm 10\%$ e protegido de vibrações.

Foram coletadas amostras de 200mL em intervalos regulares de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 12, 15, 18 e 24 meses de envelhecimento, no mesmo nível do centro dos barris. Todas as amostras foram armazenadas em frascos âmbar e mantidas refrigeradas a 5°C até o momento de realização das

análises. Através desse método, buscou-se observar o perfil dos compostos aldeídos e ácidos aromáticos derivados da lignina, que servem como marcadores de envelhecimento (Cernîsev, 2016), ao longo do período de envelhecimento das cachaças em cada tipo de barril estudado.

2.2.3. Reagentes e padrões

Para o desenvolvimento da metodologia para análise qualitativa e quantitativa dos compostos de envelhecimento em madeiras brasileiras, foram analisados: ácido gálico, 5-hidroxiacetilfurfural, furfural, ácido vanílico, ácido siríngico, vanilina, siringaldeído, coniferaldeído, sinapaldeído. Todos os padrões possuíam grau de pureza nível HPLC (Sigma-Aldrich com pureza >99%). Foram preparadas soluções estoque de 100 mg L⁻¹ individualmente, em solução alcoólica com concentração similar às amostras de cachaça (Etanol PA 40% v/v). Os solventes para cromatografia foram de grau analítico para HPLC: Acetonitrila (Merck), ácido acético (Merck), etanol (Merck). As soluções de trabalho foram preparadas diariamente pela diluição em água ultrapura (condutividade >18 MΩ cm) da solução estoque de cada analito no mesmo balão volumétrico (solução mista).

Primeiramente, as soluções foram preparadas individualmente para observar o tempo de retenção de cada analito, sendo cada analito a 10 mg L⁻¹, exceto furfural a 48 mg L⁻¹. As curvas analíticas foram construídas individualmente por diluição da solução padrão estoque. As curvas analíticas foram construídas usando as seguintes faixas de concentração: ácido gálico (2 - 10 mg L⁻¹), 5-HMF (2 - 10 mg L⁻¹), furfural (10 - 23mg L⁻¹), ácido vanílico (2 - 20 mg L⁻¹), ácido siríngico (0,5 - 15 mg L⁻¹), vanilina (1,5 - 12,5 mg L⁻¹), siringaldeído (1,5 - 20 mg L⁻¹), coniferaldeído (1,5 - 20 mg L⁻¹) e sinapaldeído (2 - 20 mg L⁻¹). Em seguida, a fim de observar se ocorria efeito de matriz nos analitos estudados, as amostras, com os respectivos tratamentos de espécie de madeira e tosta utilizados no processo de envelhecimento, foram fortificadas com 10 mg L⁻¹ da solução mista. Os padrões foram adicionados em balão volumétricos e avolumados com as amostras de cachaça. Foram comparados os tempos de retenção e perfis cromatográficos das amostras com os dos padrões. Todas as curvas foram realizadas com injeções em triplicata e calculadas as médias.

2.2.4. Condições cromatográficas

As análises foram realizadas em cromatógrafo Shimadzu, modelo LC-10AD (Kyoto, Japão), com duas bombas Shimadzu LC-20AD, detector UV-Visível Shimadzu SPD-20A,

processador de dados CBM-20A e sistema de injeção automático com gradiente de eluição e injeção automática de 5 µL de amostra.

A aquisição e o processamento dos dados foram realizados pelo programa CBM-20^a (Shimadzu). A coluna cromatográfica de fase reversa de sílica funcionalizada com C18 (4,6 d.i. × 250 mm, 4,7 µm) foi mantida a 40°C durante análise. Os analitos foram eluídos pela fase móvel que consistia em gradiente de ácido acético a 2% em água (solvente A) e acetonitrila:água:ácido acético (70:28:2) (solvente B) a uma taxa de fluxo de 1,25 ml/min. O tempo de corrida foi de 35 minutos.

2.2.5. Análises estatísticas

Devido às limitações do experimento, não foi viável obter maior número de repetições para interpretar as amostras analisadas. Essa redução no número de repetições (apenas 2 barris para cada tratamento) afeta a capacidade de realizar análises paramétricas com testes de hipótese. Diante desse desafio, foi proposta uma estratégia para possibilitar a comparação entre as leituras em diferentes momentos do experimento, visando aumentar a densidade amostral. Sendo assim, os dados foram normalizados (Becker, Chambers e Wilks, 1998) em cada período específico e então, todas as amostras foram tratadas como repetições individualizadas para que pudessem ser testadas e analisadas utilizando o teste de hipótese. O teste de hipótese verificou-se as premissas para análise de variância ao nível de 5% de significância. Em seguida aplicou-se o teste de Scott-knott (Jelihovschi, Faria e Allaman, 2014) ao nível de 5% de significância.

Os dados das análises de congêneres de envelhecimento foram submetidos à técnica multivariada de Análise de Componentes Principais (ACP) ou PCA (do inglês *Principal Component Analysis*) para identificar as assinaturas de cada tratamento, de acordo com a espécie de madeira e tosta utilizadas.

Para gerar as regressões dos atributos químicos numéricos fez-se uso da combinação de variáveis categóricas (espécie de madeira, presença ou ausência de tosta) e numéricas (tempo de maturação em meses). Todas as regressões foram realizadas em Python (Pedregosa et al. 2011) utilizando a lib statsmodels. Todas as análises foram analisadas em ambiente R (R Core Team, 2021).

2.3. Resultados e Discussão

2.3.1. Método analítico

A metodologia proposta neste estudo foi desenvolvida com base no trabalho descrito por Aquino (2016). Como a metodologia anterior não atendia às análises para as madeiras tropicais estudadas, surgiu a necessidade de se criar uma metodologia para a análise de congêneres de envelhecimento que pudesse ser aplicada às madeiras estudadas neste trabalho (Amburana, Cabreúva e Castanheira).

Os analitos foram eluídos em modo de eluição por gradiente, a uma taxa de fluxo de $1,25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. O tempo de corrida foi de 35 min sendo concluído em 37 minutos para que a coluna cromatográfica restabelecesse as condições iniciais para a próxima corrida cromatográfica. O gradiente de eluição está apresentado na tabela 1. Além disso, com objetivo de aprimorar a separação cromatográfica destes analitos, foi realizada a alteração do solvente orgânico de metanol (Aquino, 2016) para acetonitrila.

Tabela 1. Gradiente de eluição.

Tempo (min)	Concentração de acetonitrila (%)
0	0
6	0
15	32
25	40
29	40
30	30
33	20
35	0
37	Stop

A tabela 2 apresenta os tempos de retenção das soluções padrão dos analitos de interesse em solução mista e em amostras de cachaça envelhecidas em diferentes madeiras. Todas as análises foram realizadas com réplicas de 3 vezes.

Tabela 2. Médias e desvio dos tempos de retenção observados em solução padrão e em amostras de cachaça dopadas.

tR (min)	Solução padrão	Amburana	Castanheira	Cabreúva
Ácido gálico	3,9±0,01	3,9±0,00	3,9±0,00	3,9±0,00
5-HMF	5,6±0,03	5,6±0,03	5,6±0,03	5,6±0,03
Furfural	7,26±0,00	7,26±0,00	7,26±0,00	7,26±0,00
Ácido vanílico	13,78±0,01	13,78±0,01	13,78±0,01	13,78±0,01
Ácido siríngico	15,26±0,01	15,26±0,01	15,26±0,01	15,26±0,01
Vanilina	16,2±0,00	16,2±0,00	16,2±0,00	16,2±0,00
Siringaldeído	16,8±0,01	16,8±0,01	16,8±0,01	16,8±0,01
Coniferaldeído	18,44±0,02	18,44±0,02	18,44±0,02	18,44±0,02
Sinapaldeído	18,91±0,03	18,91±0,03	18,91±0,03	18,91±0,03

A partir dos resultados obtidos, os parâmetros analíticos (seletividade, linearidade, limites de detecção e quantificação) foram calculados.

Seletividade

Ao se observar os tempos de retenção dos compostos fenólicos nas amostras sob condições cromatográficas otimizadas, não foram observadas espécies coeluinto com os analitos de interesse. Foi comparado o cromatograma da cachaça *in natura* (cachaça utilizada para preenchimento dos barris – não envelhecida) com o da mesma amostra fortificada com os padrões na concentração de 10 mg L⁻¹ da solução padrão mista, constatando assim, a seletividade do método analítico.

Linearidade

Os coeficientes de determinação foram obtidos a partir das curvas padrão para ácido gálico ($S = 1297,8C + 197,64$; $r^2 = 0,997$), 5-HMF ($S = 792,63C + 77,70$; $r^2 = 0,997$), furfural ($S = 2142,9C + 457,39$; $r^2 = 0,999$), ácido vanílico ($S = 960C + 163,52$; $r^2 = 0,999$), ácido siríngico ($S = 2167,1C - 22,06$; $r^2 = 0,999$), vanilina ($S = 2763,2C + 116,83$; $r^2 = 0,999$), siringaldeído ($S = 1388,6C - 0,8422$; $r^2 = 0,999$), coniferaldeído ($S = 1259,3C + 122,65$; $r^2 = 0,999$) e sinapaldeído ($S = 483,79C - 0,8389$; $r^2 = 0,999$), sendo S o sinal analítico e C a concentração. Houve alta correlação linear entre concentrações dos compostos com as áreas dos picos.

Parâmetros analíticos

A precisão, expressa como CV (coeficiente de variação), foi estimada a partir de 10 injeções de uma solução contendo 6 mg L⁻¹ ácido gálico. O limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram estimados de acordo com as recomendações da IUPAC [150], utilizando a relação sinal / ruído dos valores de branco, e os resíduos da regressão linear de cada

curva analítica (Snyder, Kirkland & Dolan, 2009). Os parâmetros para cada congêneres estudado estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) mg.L⁻¹) das curvas de calibração em solução alcoólica (40% v/v) para cada congêneres de envelhecimento.

Congêneres	LD	LQ
Ácido Gálico	0,56	1,67
5-HMF	0,54	1,62
Furfural	3,66	11,02
Ácido Vanílico	0,76	2,27
Ácido Siríngico	0,17	0,52
Vanilina	0,24	0,71
Siringaldeído	0,28	0,83
Coniferaldeído	0,49	1,47
Sinapaldeído	0,57	1,72

2.4. Congêneres de envelhecimento

2.4.1. Teste de hipóteses

Ácido gálico

O ácido gálico surge como subproduto da hidrólise dos taninos presentes na madeira, os quais conferem à bebida características de adstringência e amargor. Entretanto, a detecção desse composto pode ser afetada caso haja adição de corante caramelo para ajustar a coloração (Silva, 2006). Ao longo do processo de envelhecimento, os taninos são solubilizados na bebida, funcionando como antioxidantes que suavizam a oxidação excessiva de álcoois e aldeídos fenólicos (Conner, Reid & Jack, 2003). Importante notar que esse composto não é volátil, resultando na ausência de contribuição aromática à bebida (Conner; Reid; Jack, 2003), mas agregando em complexidade de sabor.

Na dispersão dos dados de ácido gálico após tratamento dos dados, é possível encontrar um padrão claro de comportamento ao longo dos meses em função do tipo de barril estudado (Figura 4a). Neste gráfico encontram-se dados de leitura para Barris com e sem tosta. Notou-se que, especificamente para o barril de castanheira, no 6º mês de envelhecimento, houve maior divergência entre os demais tratamentos.

Na figura 4b, observa-se a distinção da concentração de ácido gálico para as três espécies de madeira, após a normalização dos dados. Não foi encontrada interação entre a tosta e

o tipo da madeira ao parâmetro ácido gálico. Além disso, foi observada significância para a espécie de madeira, mas não houve significância para efeito da tosta dos barris.

De acordo com Canas et al. (2008), o ácido gálico é mais abundante em destilados envelhecidos em barris que passaram por tosta leve ou média, uma vez que pode ser degradado em altas temperaturas (Cabrita et al., 2011). No presente estudo, é provável que a reutilização do barril (segundo uso) ou o processo de tosta empregado pela tanoaria não tenha atingido temperatura suficiente para a degradação desse composto e posterior solubilização na bebida.

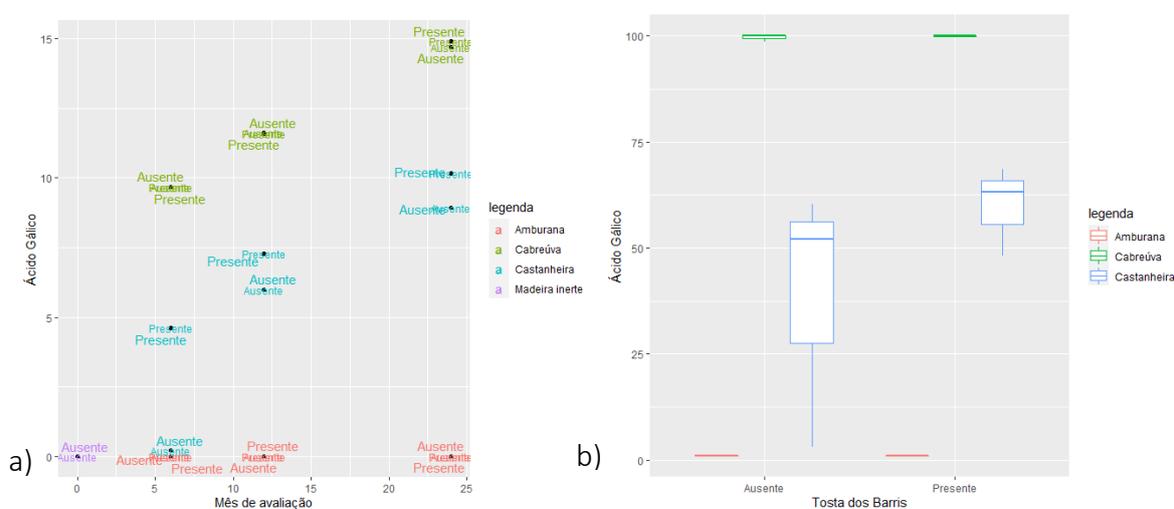


Figura 4. Dispersão dos tratamentos em função do tempo de maturação (a) e diagrama de caixa (Boxplot) (b) em função dos tratamentos para o composto Ácido gálico.

Legenda: Ausente = sem tosta interna do barril. Presente = com tosta interna do barril.

5-HMF

O gráfico de dispersão, para o aldeído 5-Hidroxiacetilfurfural (Figura 5a), evidencia a baixa distinção entre as amostras com e sem tosta, sendo possível observar proximidade entre os pontos nos diferentes meses de leitura do 5-HMF. Diferentemente do que foi observado para a concentração de ácido gálico, notou-se grande proximidade de dispersão entre os diferentes tipos de madeira, não havendo distinção clara entre os tratamentos analisados (Figura 5b). Destaca-se a elevada concentração no final do período observado (24 meses) para a espécie *Amburana*.

Para o teste de hipótese não foi observado diferença significativa entre os tratamentos, portanto, considera-se não haver interação entre o efeito da tosta e do tipo do Barril.

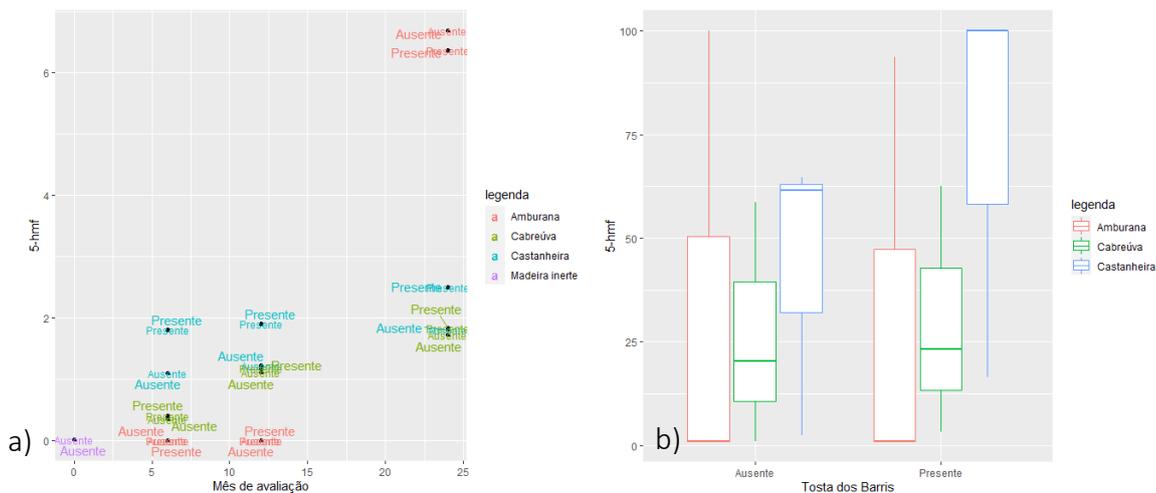


Figura 5. Dispersão dos tratamentos em função do tempo de maturação (a) e diagrama de caixa (Boxplot) (b) em função dos tratamentos para o composto 5-HMF.

Legenda: Ausente = sem tosta interna do barril. Presente = com tosta interna do barril.

Furfural

Com relação a concentração de Furfural, pode-se observar elevada proximidade entre as amostras com e sem tosta, evidenciando a evolução da concentração do composto ao longo do tempo com destaque relevante a espécie de castanheira (Figura 6a). Além disso, destaca-se o Barril de Amburana, que apresenta a concentração máxima no 6^o mês e decaindo nos meses seguintes.

No Boxplot (Figura 6b) é observada a maior concentração do furfural nos barris de castanheira, havendo uma maior similaridade de dispersão entre os outros barris, onde existe significância para o barril de castanheira. Não foi observada diferença significativa para tosta.

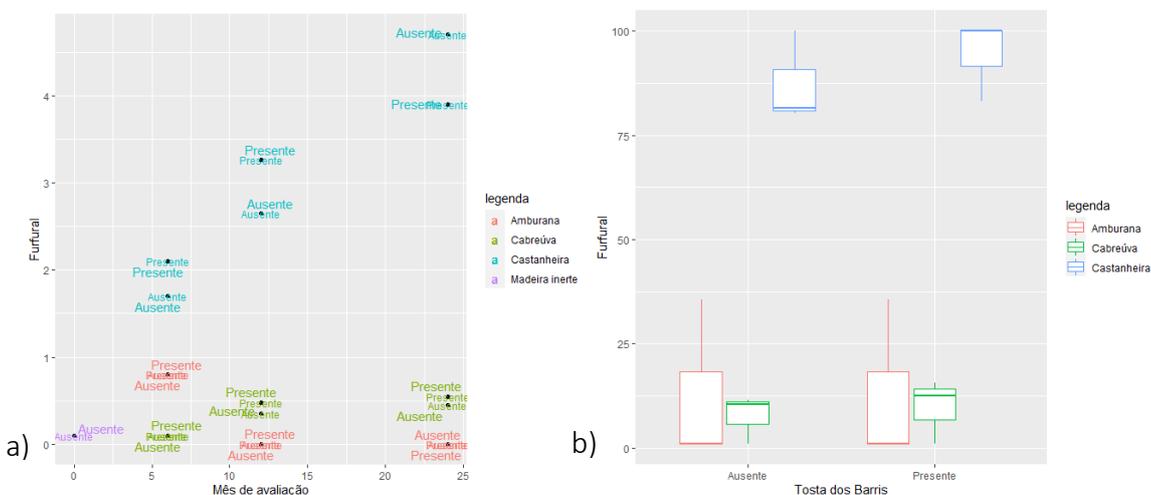


Figura 6. Dispersão dos tratamentos em função do tempo de maturação (a) e diagrama de caixa (Boxplot) (b) em função dos tratamentos para o composto Furfural.

Legenda: Ausente = sem tosta interna do barril. Presente = com tosta interna do barril.

Ácido vanílico

Para o ácido vanílico foi observado comportamento esperado de aumento da concentração ao longo do tempo, considerando que se trata do composto final na sequência de oxidação da lignina. Entretanto para esse atributo o barril de amburana foi o que mais se destacou, havendo aumento significativo da concentração a partir do 12º mês (Figura 7a). A amostragem neste período foi realizada no verão, onde a variação da temperatura, mesmo que baixa no setor de envelhecimento, pode alterar a permeabilidade da madeira, fazendo com que a troca com o ambiente externo seja mais intensa e provocando o aumento das reações de oxidação (Cernîsev, 2016).

Para os dados normalizados e submetidos ao teste de hipótese (Figura 7b) encontrou-se dois grupos distintos: grupo 1 (amburana) e grupo 2 (cabreúva e castanheira). Houve significância para o barril de amburana sob a concentração do ácido vanílico. Não foram observados efeitos de interação entre a tosta e o tipo de barril.

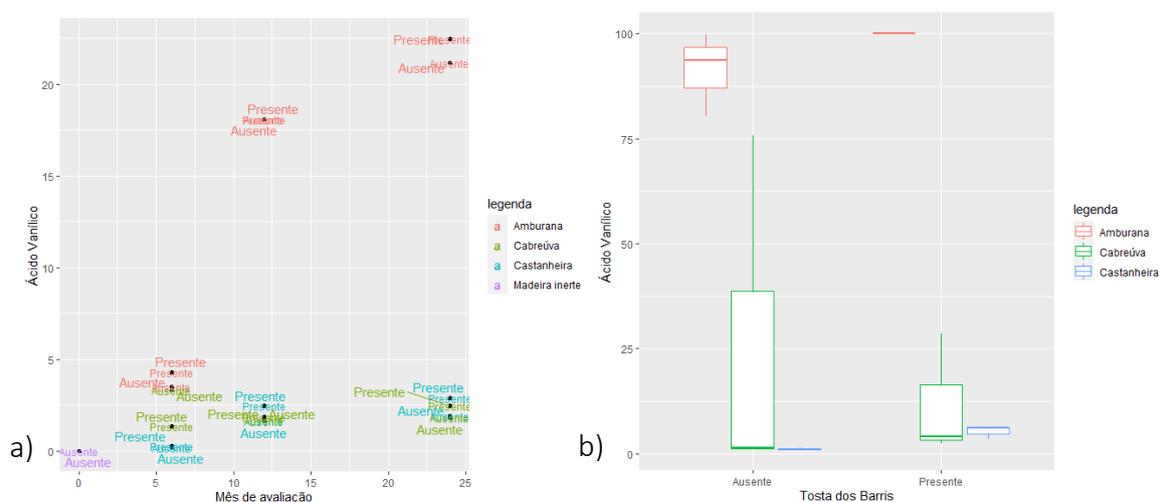


Figura 7. Dispersão dos tratamentos em função do tempo de maturação (a) e diagrama de caixa (Boxplot) (b) em função dos tratamentos para o composto Ácido vanílico.

Legenda: Ausente = sem tosta interna do barril. Presente = com tosta interna do barril.

Ácido siríngico

Também se observa o padrão crescente das concentrações, indicando a evolução da concentração ao longo do tempo (Figura 8a). Na distribuição dos dados no Boxplot (Figura 8b) é demonstrada elevada amplitude dos dados, de modo que, matematicamente é possível identificar uma diferença dos barris de Cabreúva tostados em relação aos demais tratamentos. Entretanto, não foi observado significância entre os tratamentos ao nível de 5% de significância.

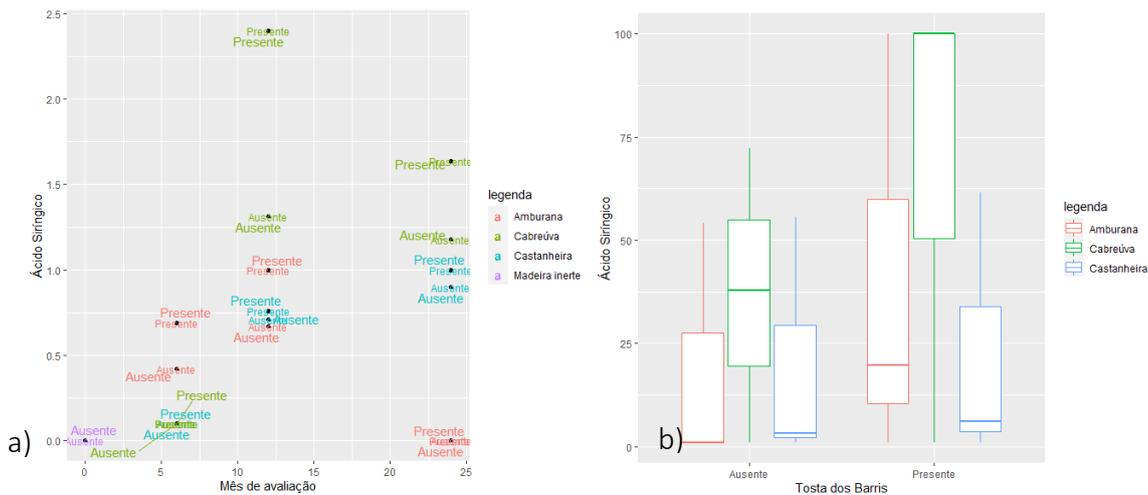


Figura 8. Dispersão dos tratamentos em função do tempo de maturação (a) e diagrama de caixa (Boxplot) (b) em função dos tratamentos para o composto Ácido síringico.

Legenda: Ausente = sem tosta interna do barril. Presente = com tosta interna do barril.

Vanilina

No gráfico da concentração de vanilina (Figura 9a) é possível notar efeito decrescente da concentração ao longo dos meses. Outro ponto de destaque dá-se sobre o efeito da tosta nos barris de castanheira no 6º e 24º mês indicando uma maior concentração nos barris com presença da tosta. Analisando o Boxplot (Figura 9b) observou-se maior concentração de vanilina nos barris com tosta quando comparado aos barris sem tosta. Para o teste de hipótese não foi observado significância para os tratamentos analisados. Um possível fator de impacto pode estar atrelado a alta dispersão dos dados observada para todos os tratamentos, com exceção de Castanheira sem tosta.

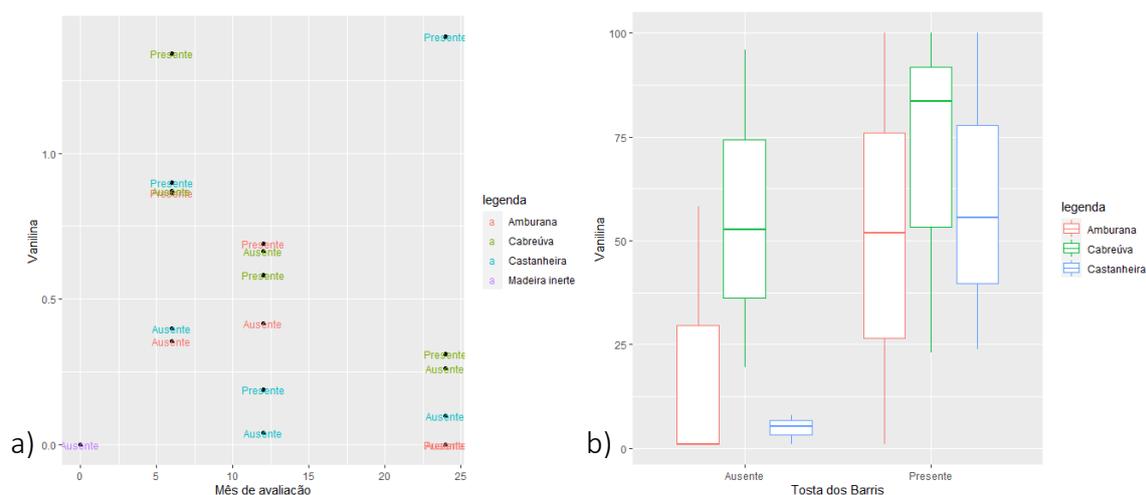


Figura 9. Dispersão dos tratamentos em função do tempo de maturação (a) e diagrama de caixa (Boxplot) em função dos tratamentos para o composto Vanilina.

Legenda: Ausente = sem tosta interna do barril. Presente = com tosta interna do barril.

Siringaldeído

Siringaldeído apresentou comportamento ascendente para o barril de amburana, não sendo possível notar com clareza o efeito da tosta, pois houve meses em que os barris com a presença de tosta apresentaram maior concentração de siringaldeído e outros momentos em que o efeito foi inverso. Para as madeiras de Cabreúva e Castanheira notou-se aspecto linear da concentração do composto ao longo dos meses (Figura 10a).

Analisando o Boxplot (Figura 10b), é possível notar a maior dispersão dos dados de concentração no tratamento com a madeira de Cabreúva. Além disso, observou-se que os dados se comportaram de maneira similar quando analisados separadamente nos tratamentos com e sem tosta. Por fim, ainda é possível identificar a separação entre os diferentes barris.

O comportamento da distribuição dos dados no Boxplot é significativo, pois através do teste de Scottknott (5%) é possível afirmar que os diferentes tipos de madeira utilizado nos barris influenciou na concentração de siringaldeído. Não houve significância para o efeito da tosta sobre a concentração desse composto.

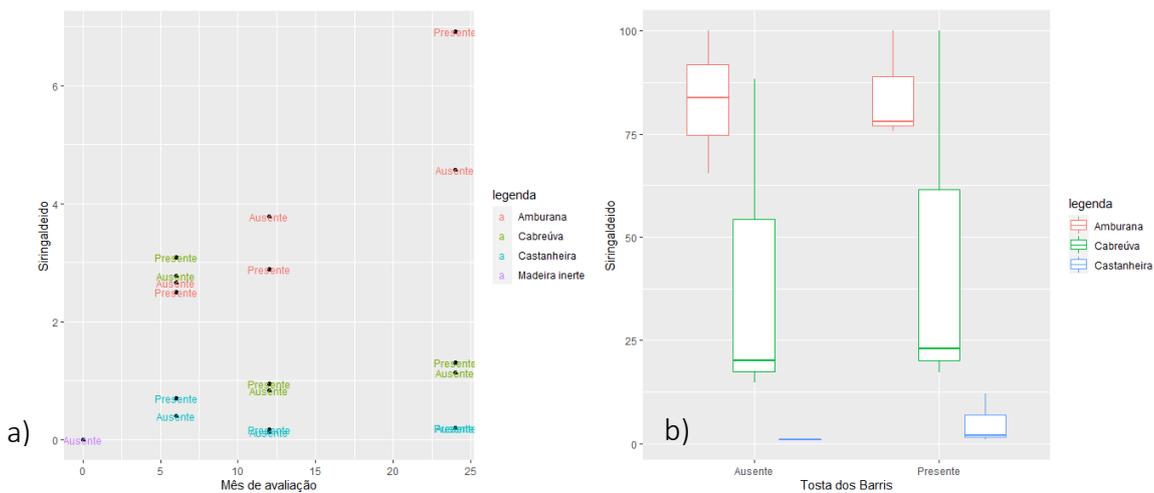


Figura 10. Dispersão dos tratamentos em função do tempo de maturação (a) e diagrama de caixa (Boxplot) (b) em função dos tratamentos para o composto Ácido siríngaldeído.

Legenda: Ausente = sem tosta interna do barril. Presente = com tosta interna do barril.

Coniferaldeído

A concentração do coniferaldeído apresenta-se evidente no tratamento com o barril de castanheira, com destaque para o 24^o mês, em que possível detectar uma elevada concentração do composto (Figura 11a). No Boxplot (Figura 11b), é possível perceber grande proximidade entre os tratamentos, inclusive quando há efeito da tosta. No teste de hipótese, não há significância dos tratamentos para a concentração do composto.

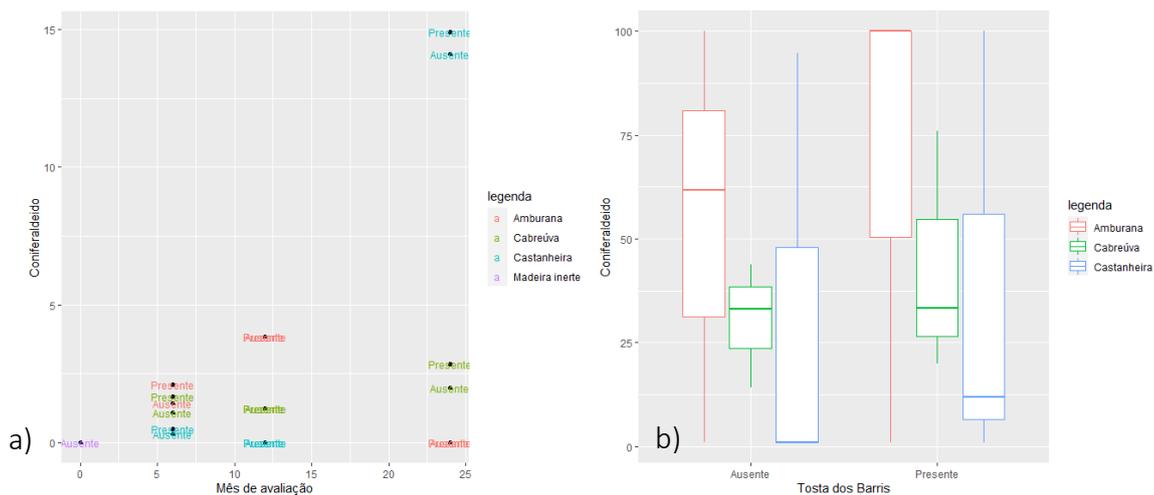


Figura 11. Dispersão dos tratamentos em função do tempo de maturação (a) e diagrama de caixa (Boxplot) (b) em função dos tratamentos para o composto Coniferaldeído.

Legenda: Ausente = sem tosta interna do barril. Presente = com tosta interna do barril.

Sinapaldeído

A concentração de sinapaldeído mostra-se elevada (Figura 12a) no tratamento com madeira de amburana, apresentando concentração quase 4 vezes superior aos demais tratamentos. Além disso, há similaridade deste composto nos barris com e sem tosta.

No Boxplot (Figura 12b) notou-se clara divisão entre os barris de amburana, com elevada concentração de sinapaldeído e, em segundo plano, os barris de Cabreúva seguido por Castanheira com concentrações significativamente menores. No teste de hipótese constatou-se significância entre os tratamentos para o teste de Scottknott ao nível de 5%.

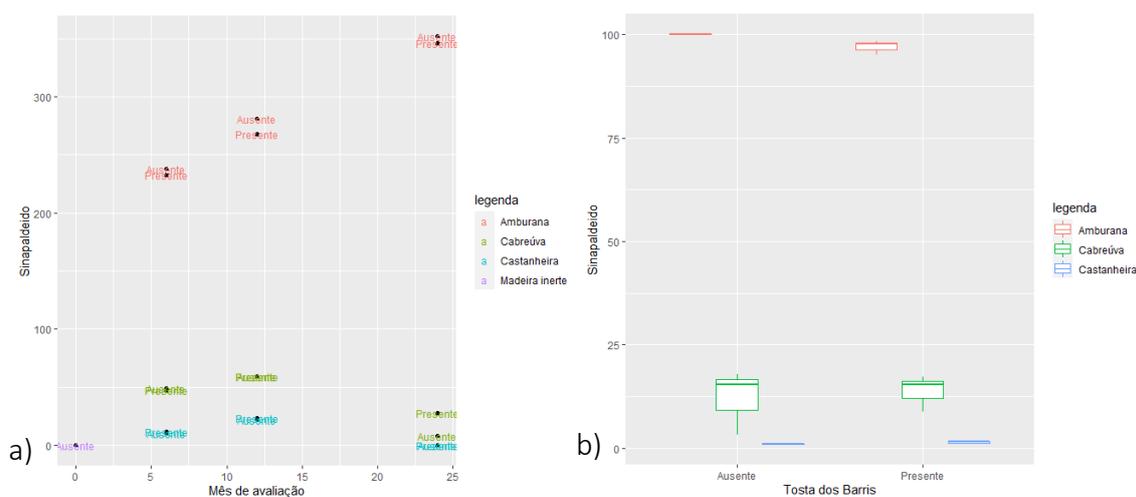


Figura 12. Dispersão dos tratamentos em função do tempo de maturação (a) e diagrama de caixa (Boxplot) (b) em função dos tratamentos para o composto Ácido sinapaldeído.

Legenda: Ausente = sem tosta interna do barril. Presente = com tosta interna do barril.

2.4.2. Análise de componentes principais (PCA) dos congêneres de envelhecimento

PCA Global

Primeiramente, foi realizada uma PCA global considerando as três espécies de madeira estudadas. Na figura 13 é possível observar a contribuição das variáveis nas dimensões 1 e 2, representando 61,6% da variabilidade dos dados. De acordo com distribuição das variáveis analisadas em todos os tratamentos (diferentes espécies de madeiras e tosta), observou-se que alguns grupos de variáveis tenderam a possuir uma similaridade de comportamento. Na dimensão 1, identificou-se atributos com baixa contribuição como coniferaldeído e cor. Na dimensão 2 outros atributos aparecem trazendo baixa contribuição a variância total dos dados como ácido vanílico, sinapaldeído e 5-HMF.

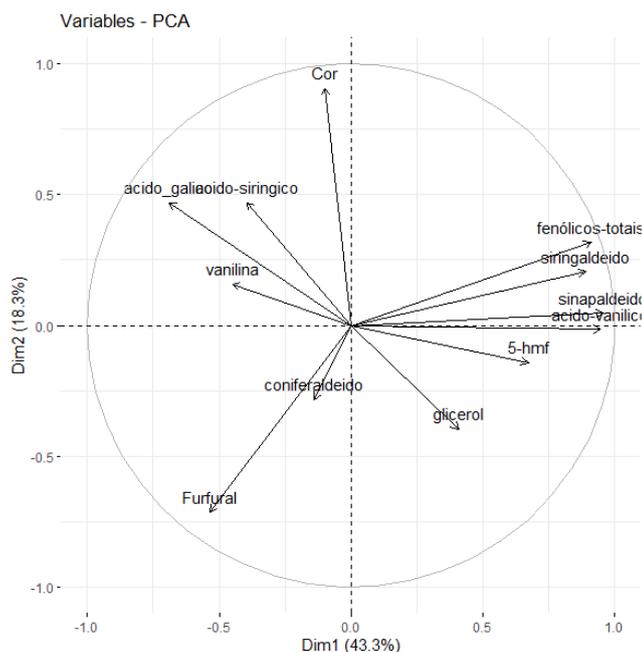


Figura 13. Contribuição das variáveis estudadas nas dimensões 1 e 2 para todos os tratamentos (PCA Global).

Analisando os gráficos Cos^2 das dimensões 1, 2 e 3 (Figura 14), é possível identificar as variáveis fenólicos totais, sinapaldeído, ácido vanílico, siringaldeído, cor e furfural com valores de $\text{Cos}^2 > 75\%$ nas dimensões 1 e 2 e 1 e 3. Entretanto, no desdobramento das análises para 1ª e 3ª dimensão, observou-se a manutenção das variáveis sinapaldeído e ácido vanílico, fenólicos e siringaldeído com valores superiores a 75% para Cos^2 . Por fim, nas análises das 2ª e 3ª dimensões, é possível identificar apenas a variável cor acima dos 75%.

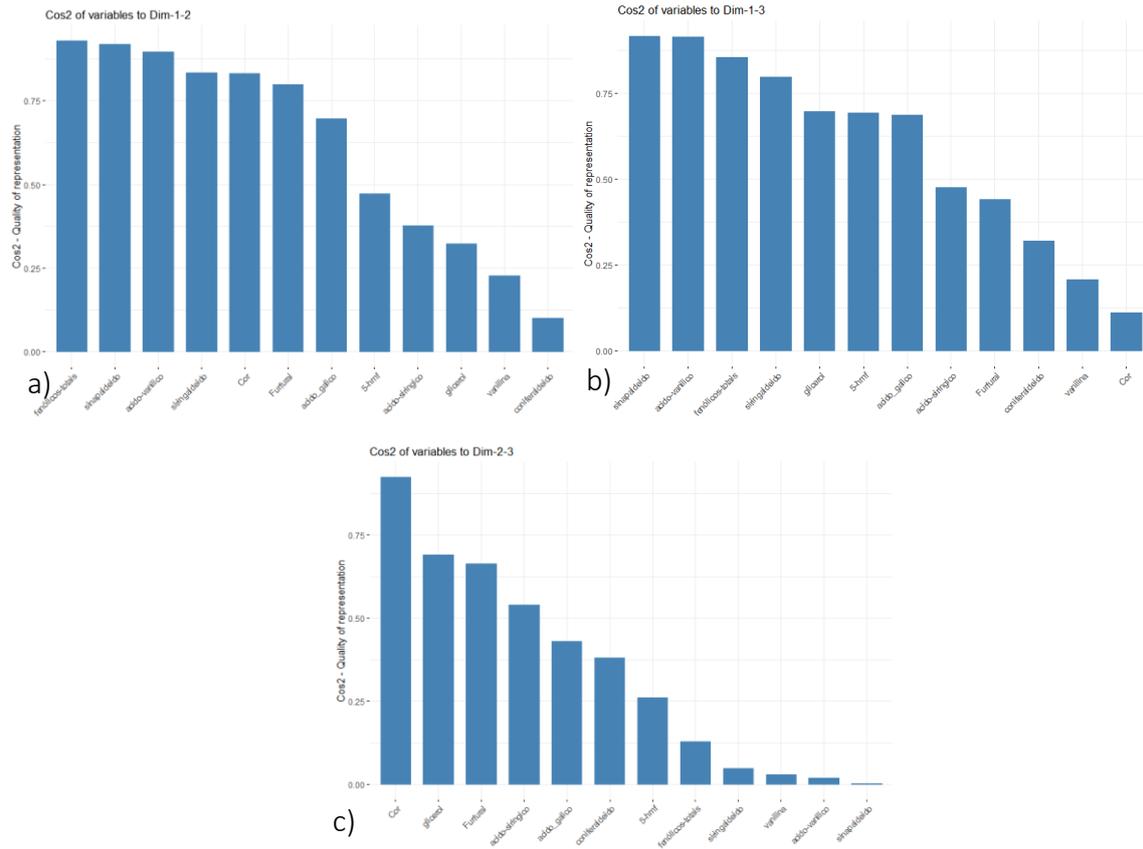


Figura 14. Cos^2 das variáveis de acordo com as dimensões 1 e 2 (a), 1 e 3 (b) e 2 e 3 (c) para todos os tratamentos estudados;

Amburana

A figura 15 trás a concentração dos congêneres de envelhecimento estudados ao longo do período de envelhecimento para a espécie amburana. É possível observar o destaque para o sinapaldeído, em concentrações quase 300 vezes superior aos demais componentes. Excluindo o sinapaldeído, a figura 16 mostra a oscilação da concentração dos demais componentes ao longo do período observado. Essa variação na concentração evidencia a transformação e oxidação dos compostos, destacando-se o ácido vanílico em relação aos demais componentes.

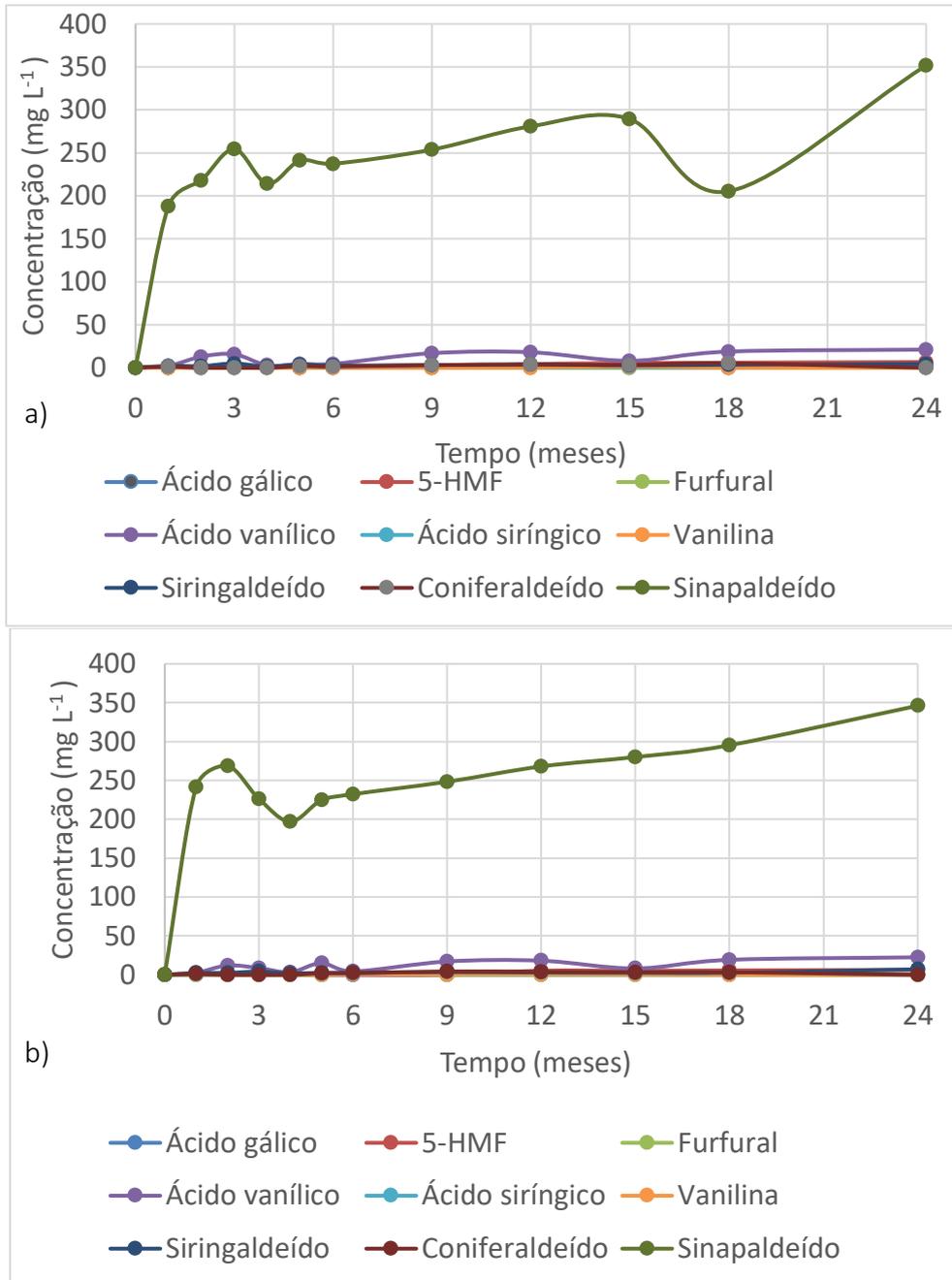


Figura 15. Evolução da concentração de congêneres de maturação para cachaça envelhecida em barris de Amburana sem tosta (a) e com tosta (b).

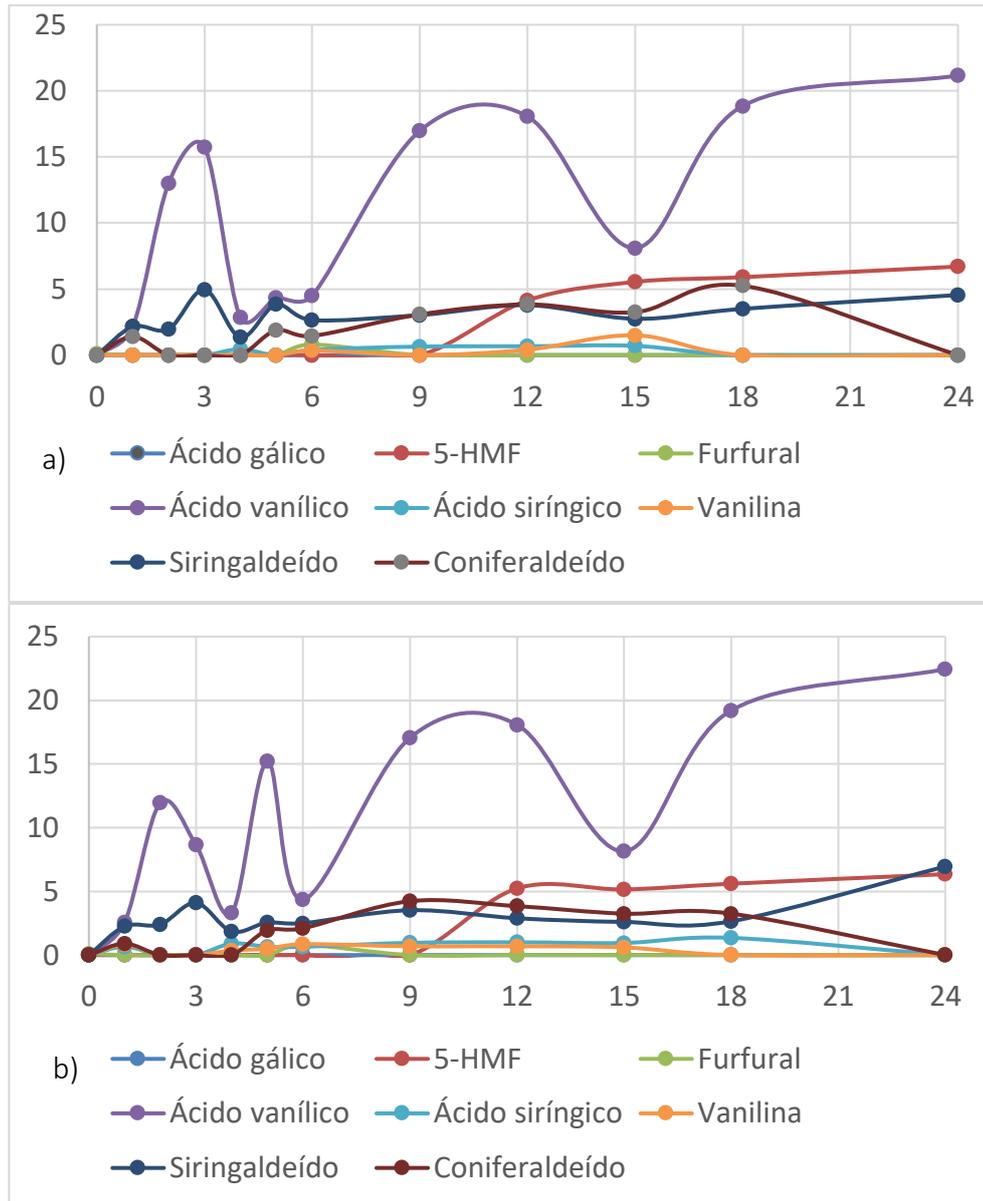


Figura 16. Evolução da concentração de congêneres de maturação para cachaça envelhecida em barris de Amburana sem tosta (a) e com tosta (b) com exclusão de sinapaldeído.

Para o PCA referente à espécie de madeira Amburana, o ácido gálico não foi considerado por não ter sido observado nas amostras. Para essas amostras, 92% da variância dos dados foi explicada nas dimensões 1, 2 e 3. A distribuição das variáveis teve maior influência nas duas primeiras dimensões para as variáveis: fenólicos totais, sinapaldeído, ácido vanílico, furfural, cor, 5-HMF e glicerol (Figura 17).

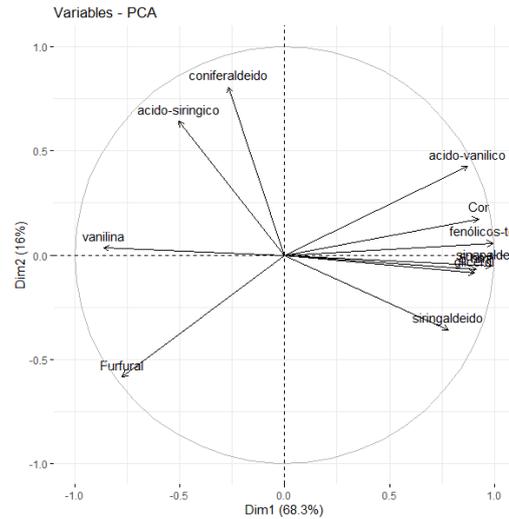


Figura 17. Contribuição das variáveis estudadas nas dimensões 1 e 2 para a espécie de Amburana (*Amburana cearensis*).

Na figura 18 é possível observar o Cos^2 das variáveis, indicando um padrão de assinatura para esta espécie de madeira. Importante também destacar o cos^2 das variáveis nas 2ª e 3ª dimensões, onde fica claro o domínio do coniferaldeído.

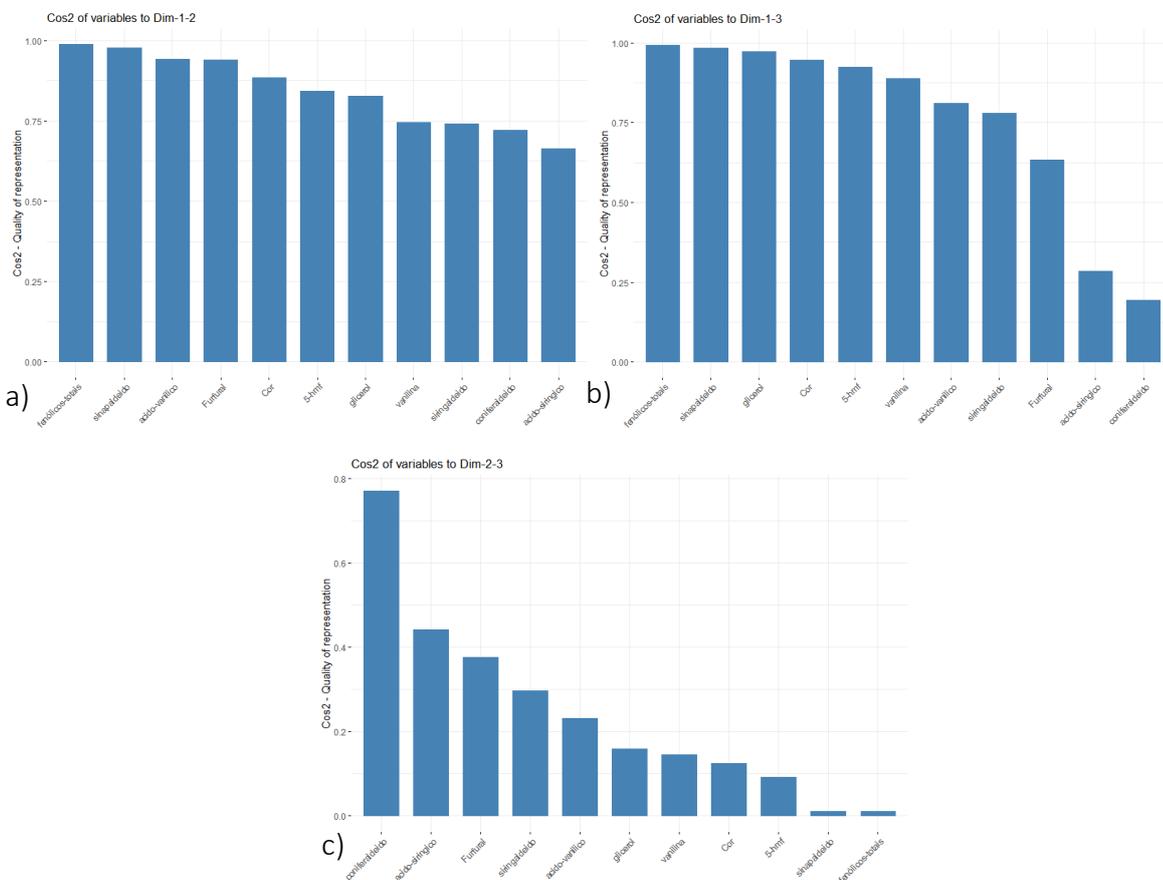


Figura 18. Cos^2 das variáveis de acordo com as dimensões 1 e 2 (a), 1 e 3 (b) e 2 e 3 (c) para o tratamento Amburana.

Além disso, foi possível analisar a porcentagem acumulada de cada variável para cada dimensão (Figura 19). No gráfico, a linha em vermelho indica a contribuição esperada de cada variável se o comportamento destas fosse homogêneo. Notou-se que para a primeira dimensão haveria apenas um acréscimo das variáveis siringaldeído, furfural e ácido siríngico. Para a dimensão 2, a porcentagem de contribuição é concentrada apenas nas variáveis coniferaldeído, ácido siríngico, furfural e ácido vanílico. Portanto, para cachaça de amburana as principais variáveis foram: fenólicos totais, sinapaldeído, cor, coniferaldeído e ácido siríngico.

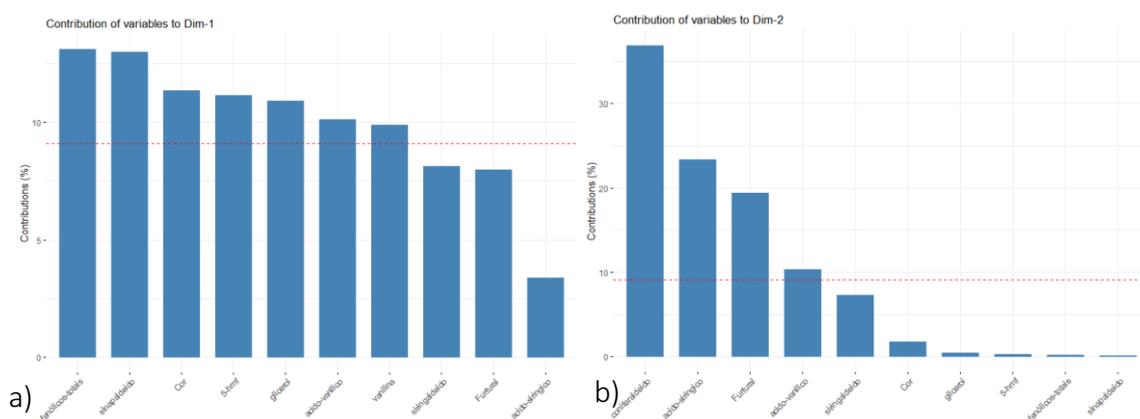


Figura 19. Porcentagem de contribuição acumulada das variáveis estudadas de acordo com as dimensões 1 (a) e 2 (b) para o tratamento Amburana.

Para o PCA referente à espécie de madeira Amburana sem tosta (Figura 20), percebe-se que o número de dimensões cai expressivamente, em relação a análise anterior, de modo que 100% da variabilidade existente nos dados pode ser explicada por 3 dimensões.

O gráfico de dispersão da amburana sem tosta é muito similar ao gráfico da amburana global, com uma diferença no comportamento do coniferaldeído uma vez que no tratamento sem tosta esta variável apresentou menor relevância. Com relação ao Cos^2 , apenas a variável coniferaldeído ficou abaixo de 0,75. Por fim, na análise das dimensões de maneira individual, notou-se que as variáveis com maior nível de contribuição dos barris sem tosta são similares as análises da cachaça amburana, independente da presença ou ausência de tosta.

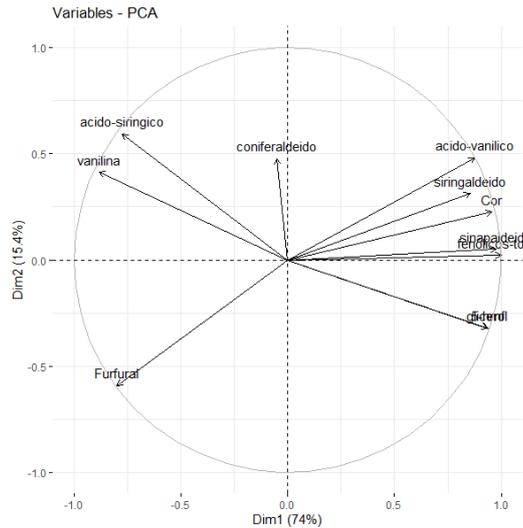


Figura 20. Contribuição das variáveis estudadas nas dimensões 1 e 2 para a espécie de *Amburana (Amburana cearensis)* sem tosta interna.

Na análise dos dados da espécie *amburana* com tosta interna no barril (Figura 21), percebeu-se mudança no gráfico de correlação das variáveis, além do fato de que 92% da variabilidade é explicada pelas duas primeiras dimensões. Para desdobramento das duas primeiras variáveis, todas as variáveis apresentaram um alto valor de \cos^2 (Figura 22). Avaliando a contribuição individual de cada variável para cada dimensão é possível elencar as variáveis sinapaldeído, fenólico totais, cor, ácido siríngico, coniferaldeído e glicerol.

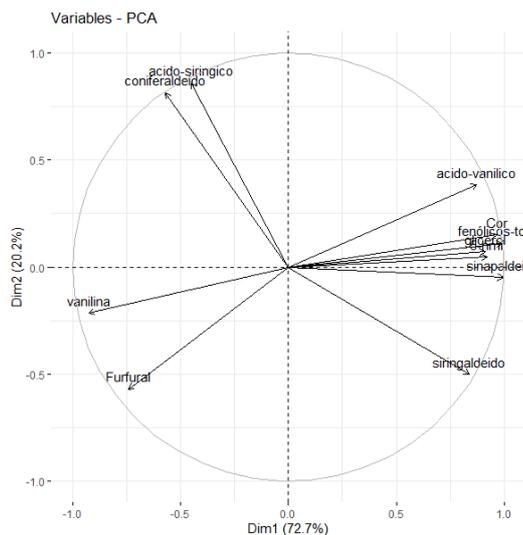


Figura 21. Contribuição das variáveis estudadas nas dimensões 1 e 2 para a espécie de *Amburana (Amburana cearensis)* com tosta interna.

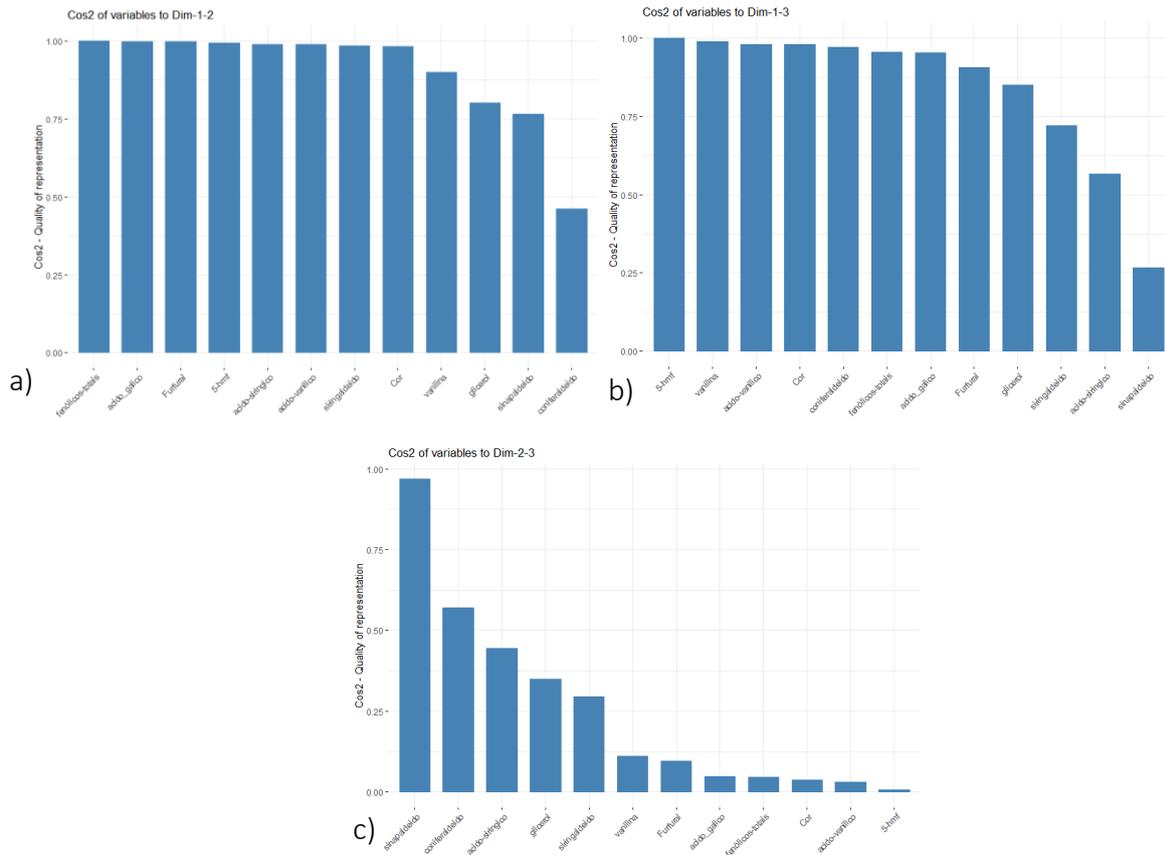


Figura 22. Cos² das variáveis de acordo com as dimensões 1 e 2 (a), 1 e 3 (b) e 2 e 3 (c) para o tratamento Amburana com tosta.

Cabreúva

Na Figura 23, para a espécie Cabreúva, verificou-se que o sinapaldeído se apresentou concentração 60 vezes superior aos demais, seguido pelo ácido gálico, que é aproximadamente 8 vezes mais concentrado em relação aos outros congêneres. A oscilação da concentração dos demais congêneres pode ser mais bem observada na figura 24, com exclusão dos compostos em destaque.

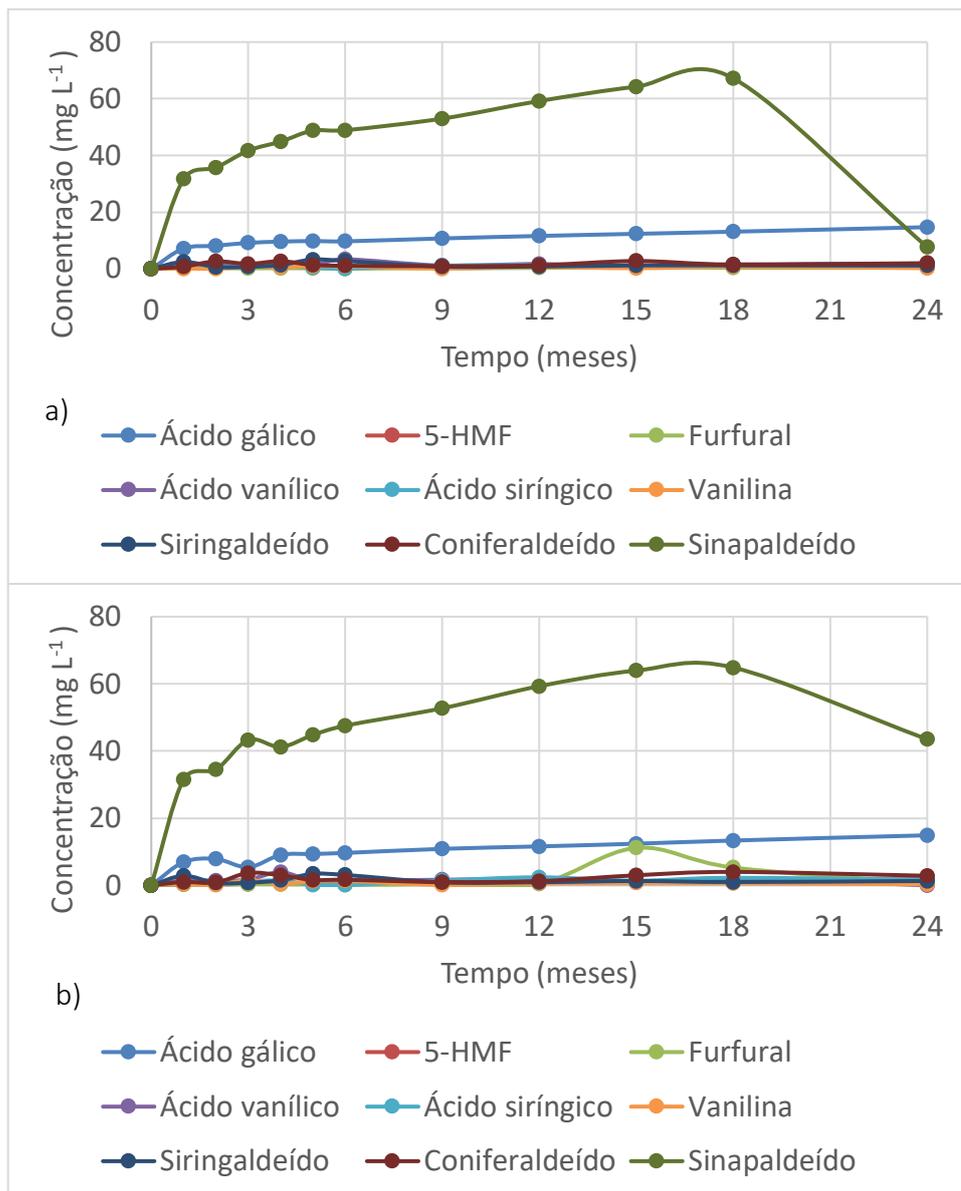


Figura 23. Evolução da concentração de congêneres de maturação para cachaça envelhecida em barris de Cabreúva sem tosta (a) e com tosta (b).

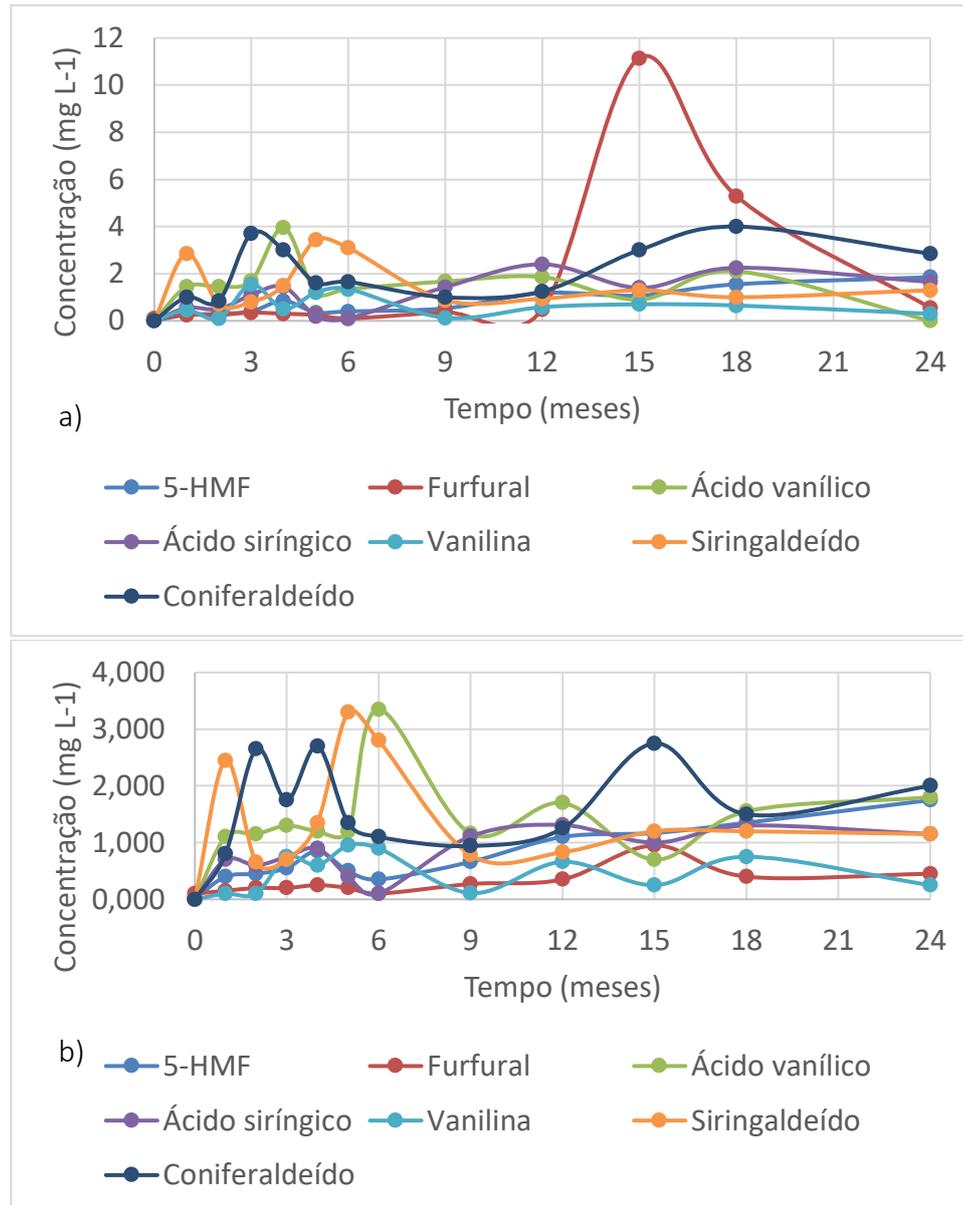


Figura 24. Evolução da concentração de congêneres de maturação para cachaça envelhecida em barris de Cabreúva sem tosta (a) e com tosta (b) com exclusão de sinapaldeído e ácido gálico.

Observando a contribuição das variáveis (Figura 25), para a cachaça envelhecida em tonéis de Cabreúva, percebe-se a contribuição de 78,9%. Destaca-se o bloco siringil com antagonismo entre siringaldeído e ácido siríntrico. Além disso, há maior número de dimensões (7) para explicar o comportamento das variáveis quando comparada aos barris de Amburana. Desdobrando as variáveis nas primeiras duas dimensões verificou-se que apenas glicerol, coniferaldeído e ácido vanílico apresentaram \cos^2 abaixo de 0,75. Nas dimensões 1 e 3 observou-se novamente o ácido vanílico e os compostos sinapaldeído e ácido siríntrico (Figura 26).

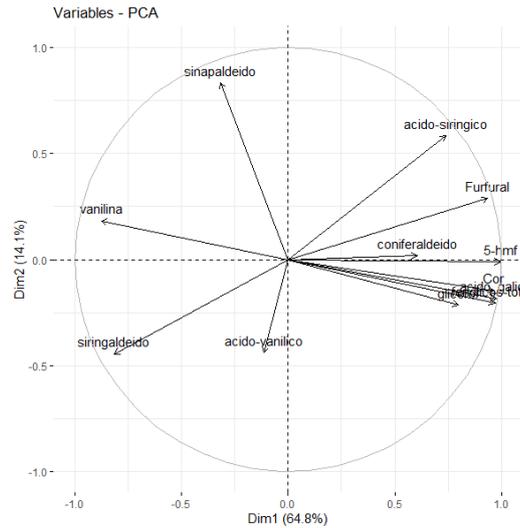


Figura 25. Contribuição das variáveis estudadas nas dimensões 1 e 2 para a espécie de Cabreúva (*Myroxylon peruiferum*).

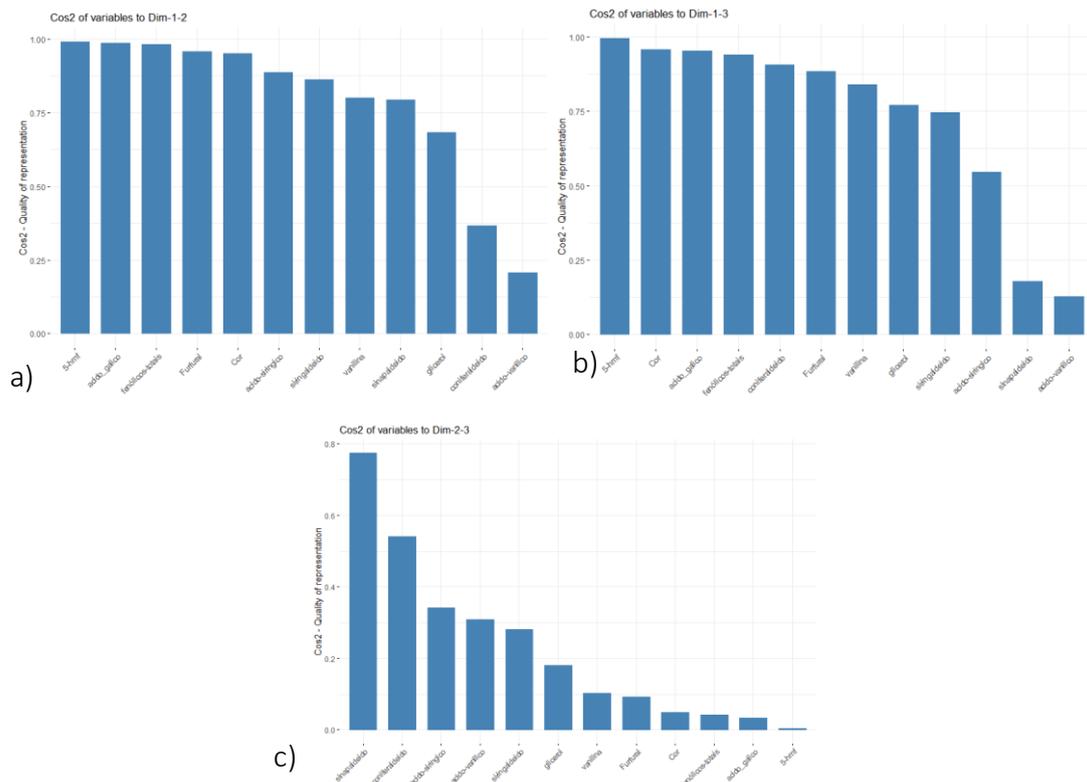


Figura 26. Cos² das variáveis de acordo com as dimensões 1 e 2 (a), 1 e 3 (b) e 2 e 3 (c) para o tratamento Cabreúva.

No gráfico da porcentagem acumulada de cada variável (Figura 27), destacaram-se as variáveis: 5-HMF, cor, ácido gálico e fenólicos totais.

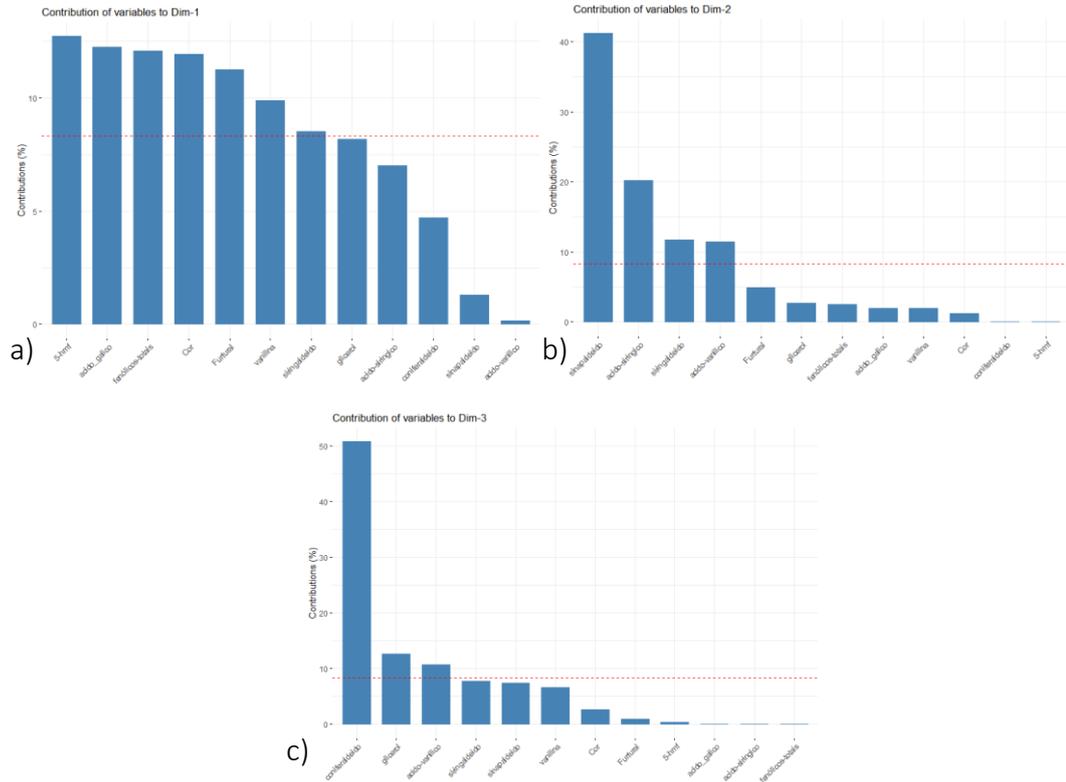


Figura 27. Porcentagem de contribuição acumulada das variáveis estudadas de acordo com as dimensões 1 (a), 2 (b) e 3 (c) para a espécie de Cabreúva (*Myroxyylon peruiiferum*).

As cachaças de Cabreúva sem tosta apresentaram apenas 3 dimensões para o comportamento das variáveis onde 94,5% são explicadas pelas dimensões 1 e 2 (Figura 28). Observou-se nas amostras de cachaça envelhecidas em Cabreúva alto nível de correlação entre todas as variáveis estudadas, com destaque para o glicerol que apresentou um \cos^2 abaixo de 75% (Figura 29) para as duas primeiras dimensões. Ao desdobrarmos na 1ª e 3ª dimensão notou-se a menor contribuição das variáveis siringaldeído, ácido vanílico, ácido síringico e sinapaldeído. Vale ressaltar o antagonismo entre vanilina e coniferaldeído

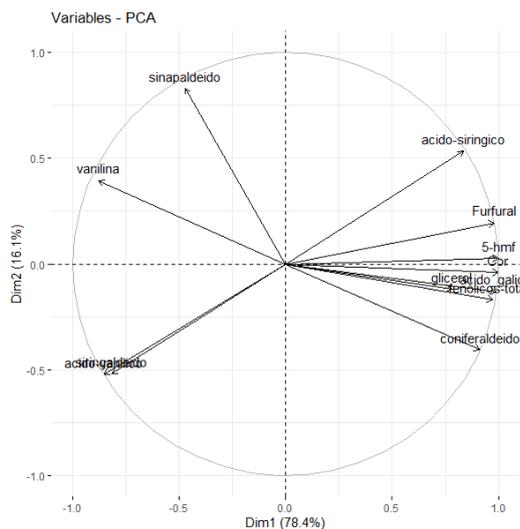


Figura 28. Contribuição das variáveis estudadas nas dimensões 1 e 2 para a espécie de Cabreúva (*Myroxylon peruiiferum*) sem tosta interna.

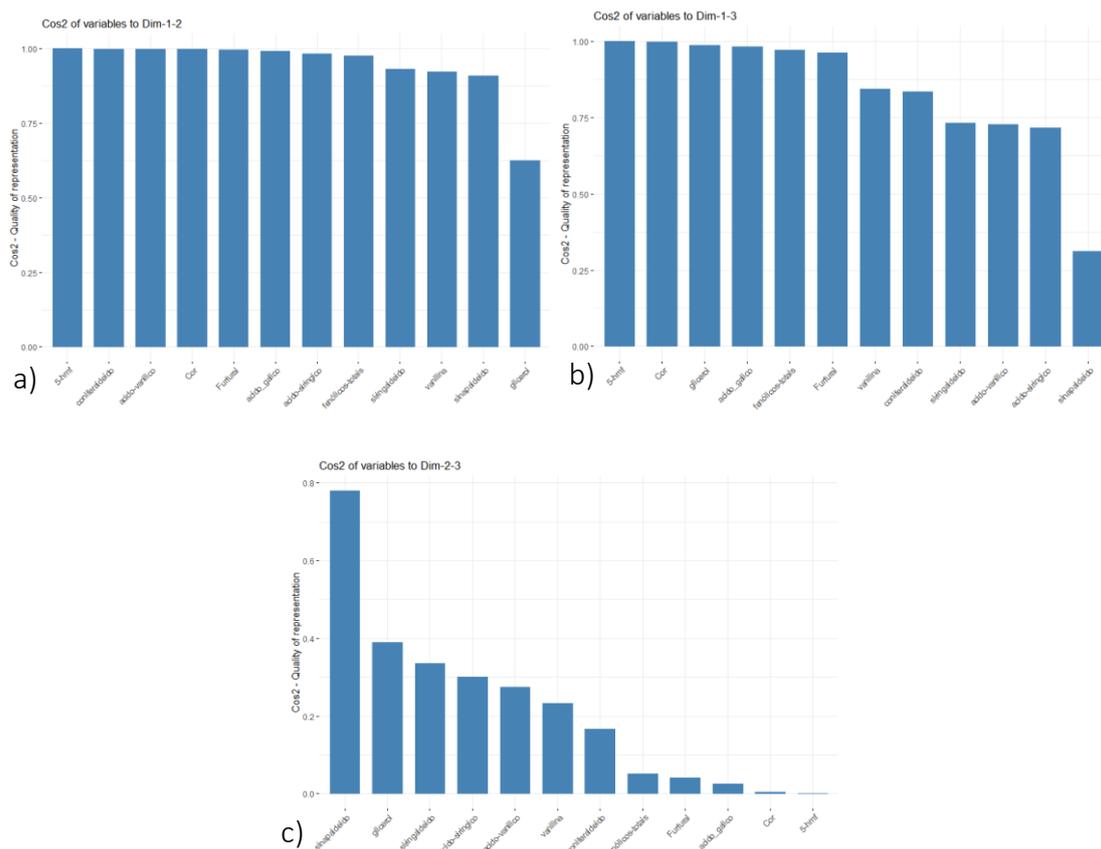


Figura 29. Cos² das variáveis de acordo com as dimensões 1 e 2 (a), 1 e 3 (b) e 2 e 3 (c) para o tratamento Cabreúva com tosta.

Por fim a contribuição individual de cada dimensão (Figura 30). Para a cachaça de Cabreúva sem tosta, destacaram-se as variáveis: 5HMF, cor, ácido gálico e fenólicos totais, coniferaldeído, glicerol

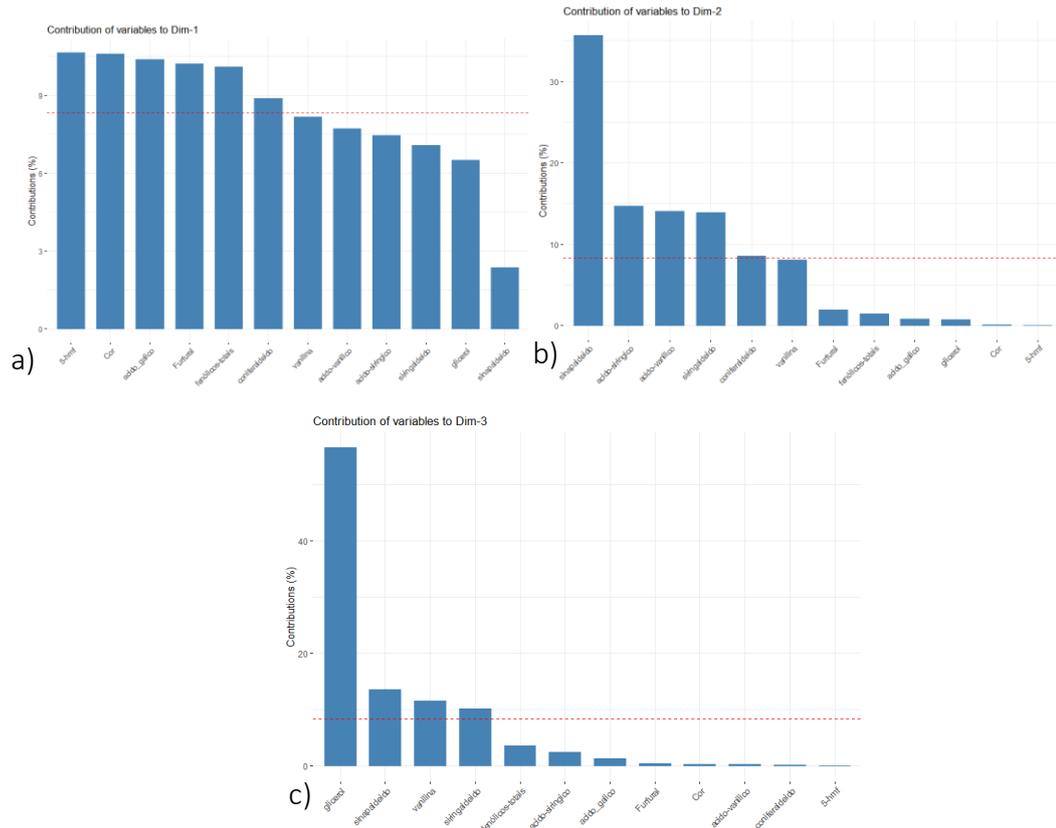


Figura 30. Porcentagem de contribuição acumulada das variáveis estudadas de acordo com as dimensões 1 (a), 2 (b) e 3 (c) para a espécie de Cabreúva (*Myroxylon peruiferum*) sem tosta.

Novamente, apenas 3 dimensões explicam a variabilidade das variáveis em Cabreúva com tosta (Figura 31), e alguns comportamentos específicos, como o comportamento do sinapaldeído na segunda dimensão e antagonismos entre siringaldeído e o ácido siringico, evidenciando a conversão do aldeído benzoico em ácido benzoico.

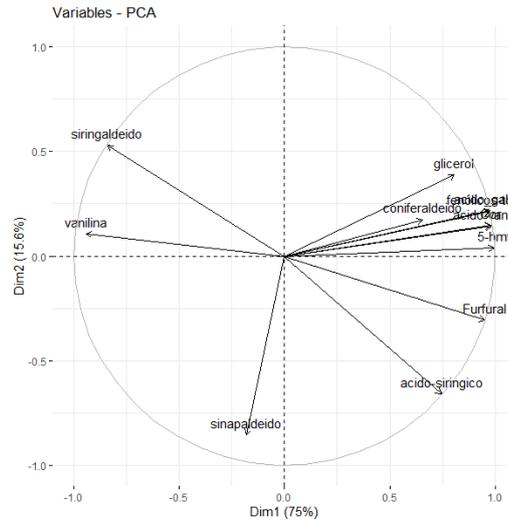


Figura 31. Contribuição das variáveis estudadas nas dimensões 1 e 2 para a espécie de Cabreúva (*Myroxylon peruiferum*) com tosta interna.

Analisando o desdobramento dentro das duas primeiras dimensões observamos que apenas o coniferaldeído manteve-se abaixo dos 75% (\cos^2). Quando desdobramos para a 1ª e 3ª dimensão siringaldeído, ácido siríngico e sinapaldeído ficam abaixo dos 75% (Figura 32).

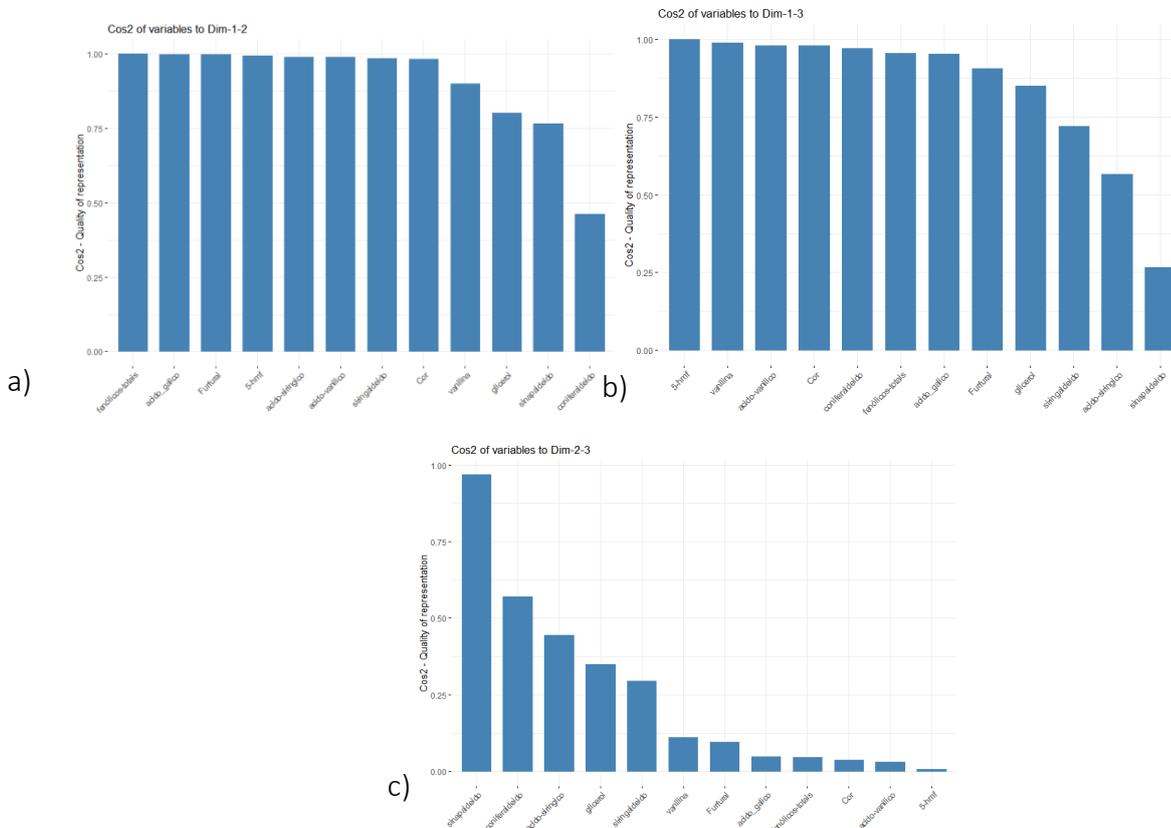


Figura 32. Porcentagem de contribuição acumulada das variáveis estudadas de acordo com as dimensões 1 (a), 2 (b) e 3 (c) para o tratamento Cabreúva com tosta.

Observando a contribuição individual de cada variável para cada dimensão (Figura 33), percebemos que há grande similaridade com o tratamento anterior (Cabreúva sem tosta)

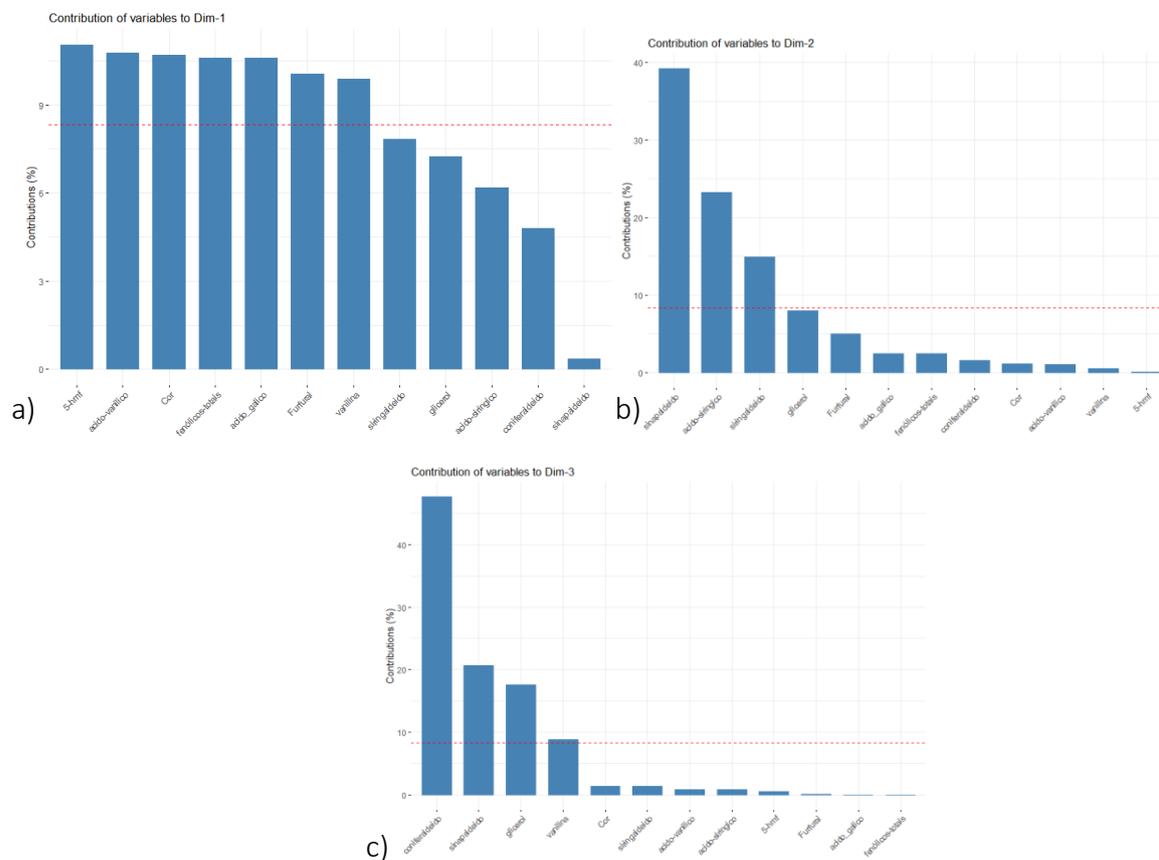


Figura 33. Porcentagem de contribuição acumulada das variáveis estudadas de acordo com as dimensões 1 (a), 2 (b) e 3 (c) para a espécie de Cabreúva (*Myroxylon peruiferum*) com tosta.

Castanheira

Na figura 34 é possível observar o comportamento ascendente do sinapaldeído até o 18º mês e a queda brusca no mês 24º. Em contrapartida, neste mesmo período o coniferaldeído apresenta comportamento contrário, aumentando significativamente a partir do mês 18, sugerindo que os dois blocos (siringil e guaiacil) atuam em momentos distintos. A figura 35 exclui o sinapaldeído, coniferaldeído, ácido gálico e furfural para melhor observação dos demais congêneres que se encontram em menor concentração. O destaque é observado para o ácido síringico no mês 9 do barril sem tosta interna, com o pico da sua concentração.

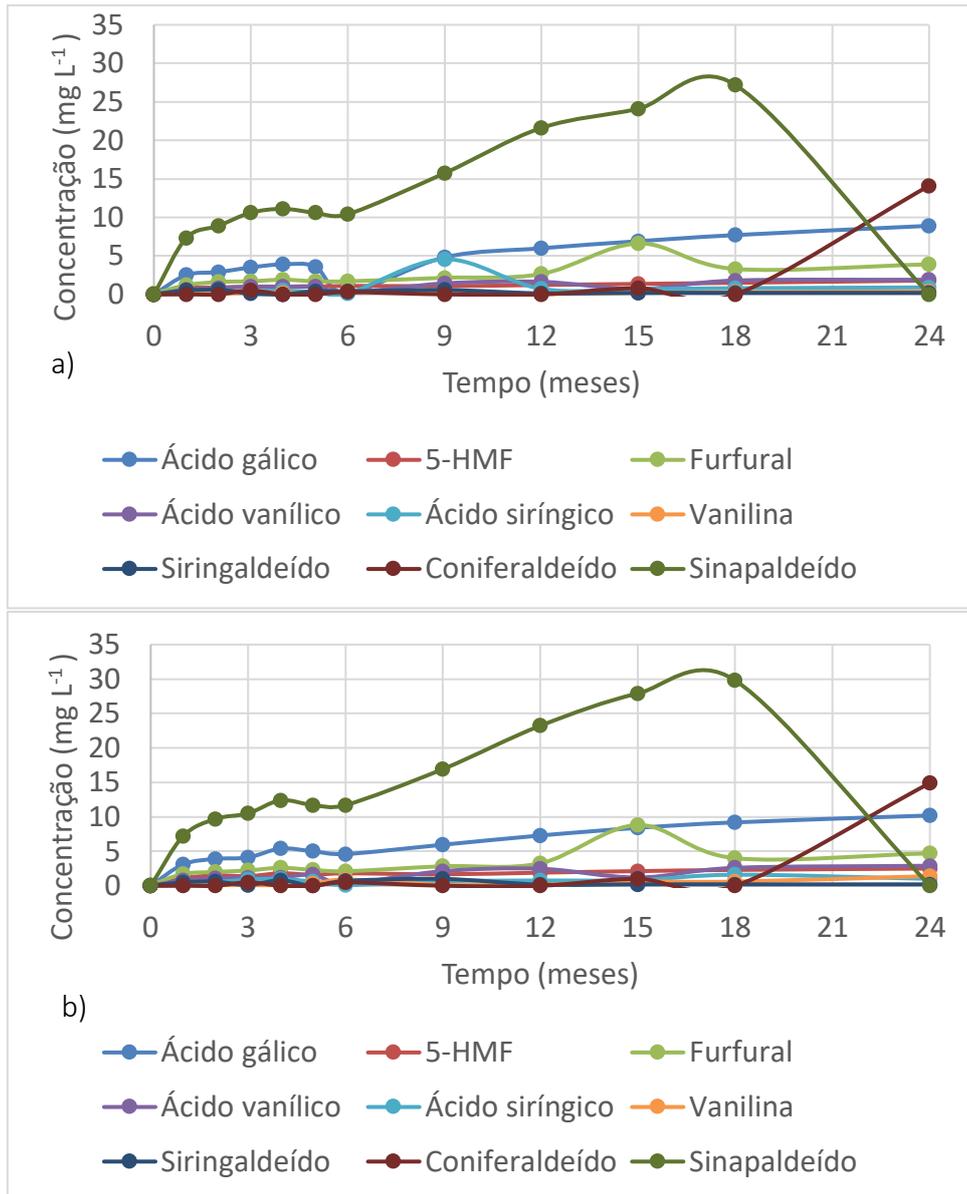


Figura 34. Evolução da concentração de congêneres de maturação para cachaça envelhecida em barris de Castanheira sem tosta (a) e com tosta (b).

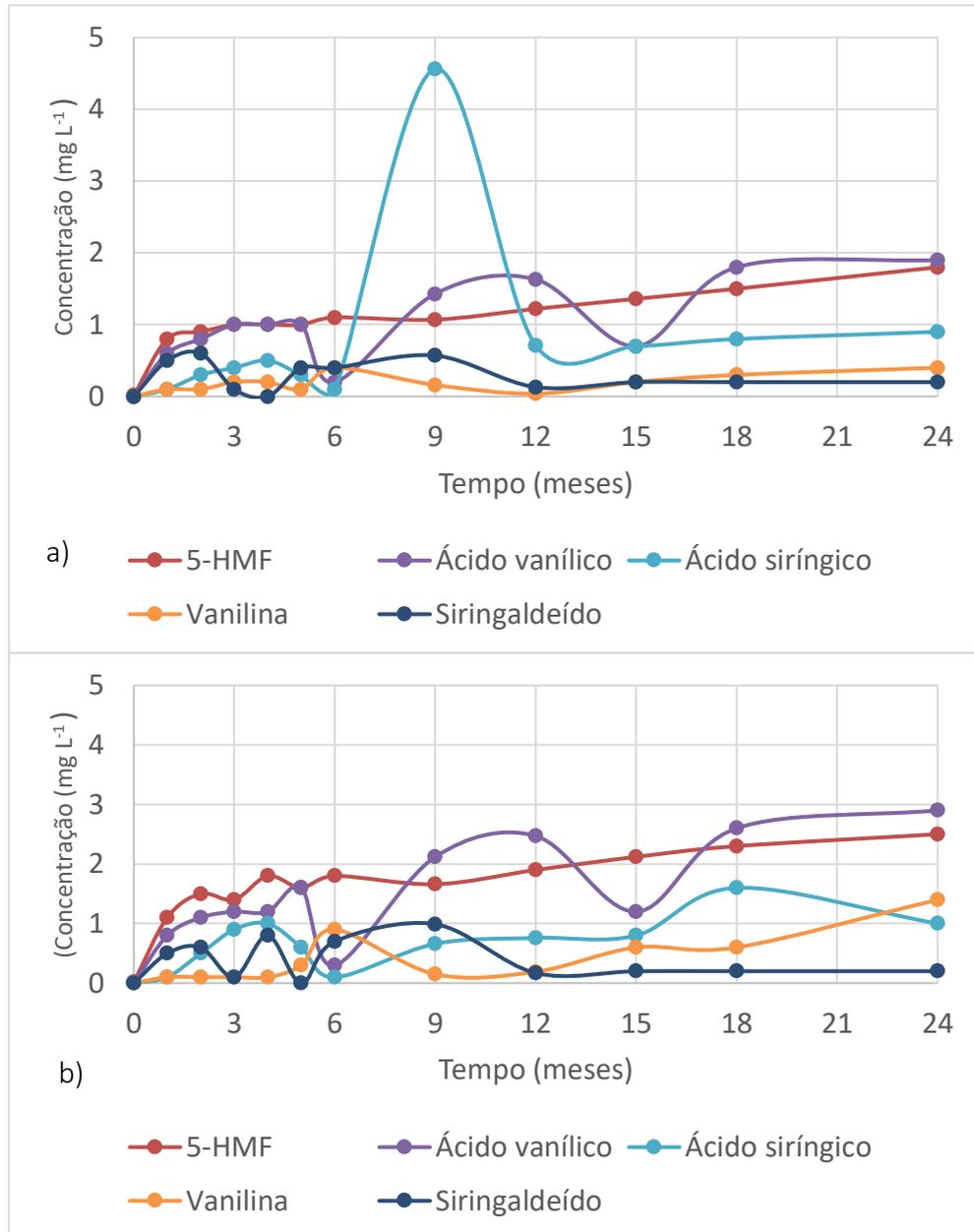


Figura 35. Evolução da concentração de congêneres de maturação para cachaça envelhecida em barris de Cabreúva sem tosta (a) e com tosta (b) com exclusão de sinapaldeído, coniferaldeído, ácido gálico e furfural.

Como nas análises compostas globais para as demais espécies de madeira discutidas anteriormente (Amburana e Cabreúva), notou-se na espécie de Castanheira a necessidade de maior número de dimensões para explicar a variabilidade dos dados. As três primeiras dimensões contêm 92,6% da variabilidade explicativa (Figura 36).

Para a cachaça de castanheira as primeiras duas dimensões apresentaram baixa representatividade dos compostos siringaldeído, 5-HMF, cor e vanilina. Para a 1ª e 3ª dimensão chama a atenção vanilina e Sinapaldeído pela baixa representatividade (< 50%) (Figura 37). Na figura 38, observou-se que a maioria das variáveis estudadas contribuem para a dimensão 1.

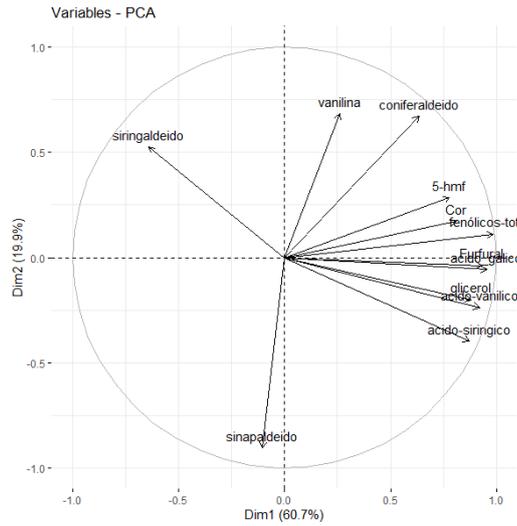


Figura 36. Contribuição das variáveis estudadas nas dimensões 1 e 2 para a espécie de Castanheira (*Bertolletia excelsa*).

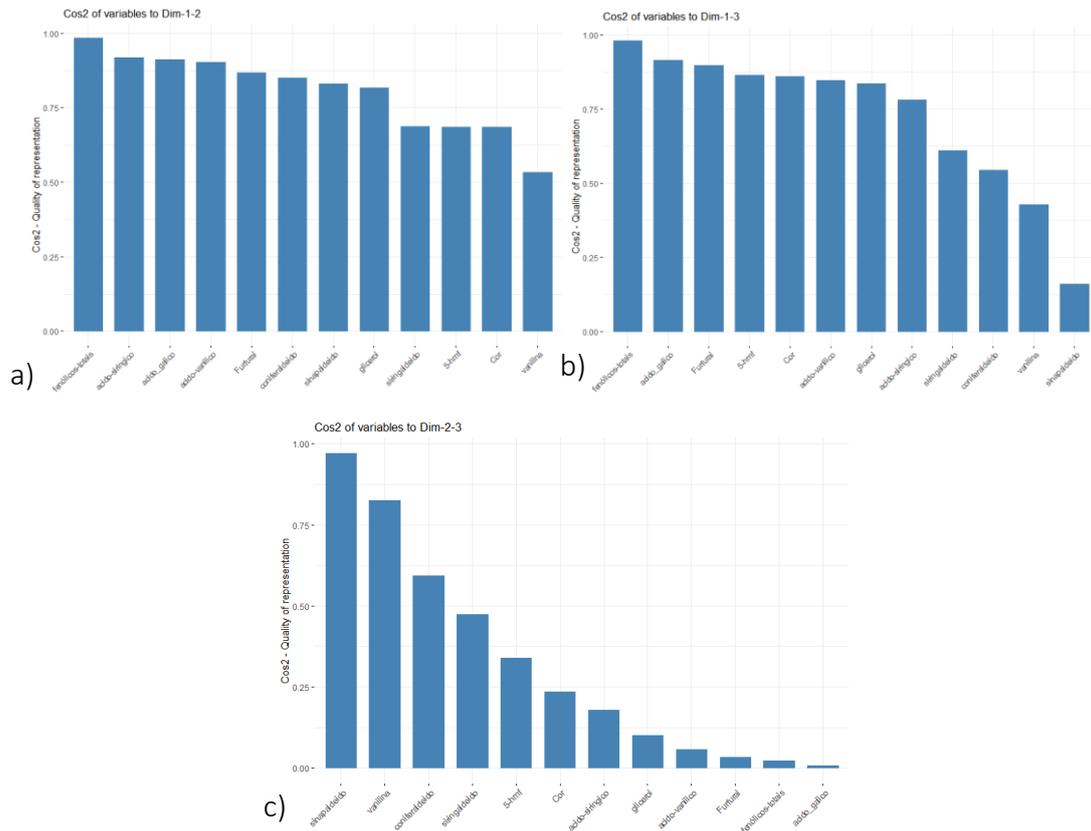


Figura 37. Cos² das variáveis de acordo com as dimensões 1 e 2 (a), 1 e 3 (b) e 2 e 3 (c) para o tratamento Castanheira (*Bertolletia excelsa*).

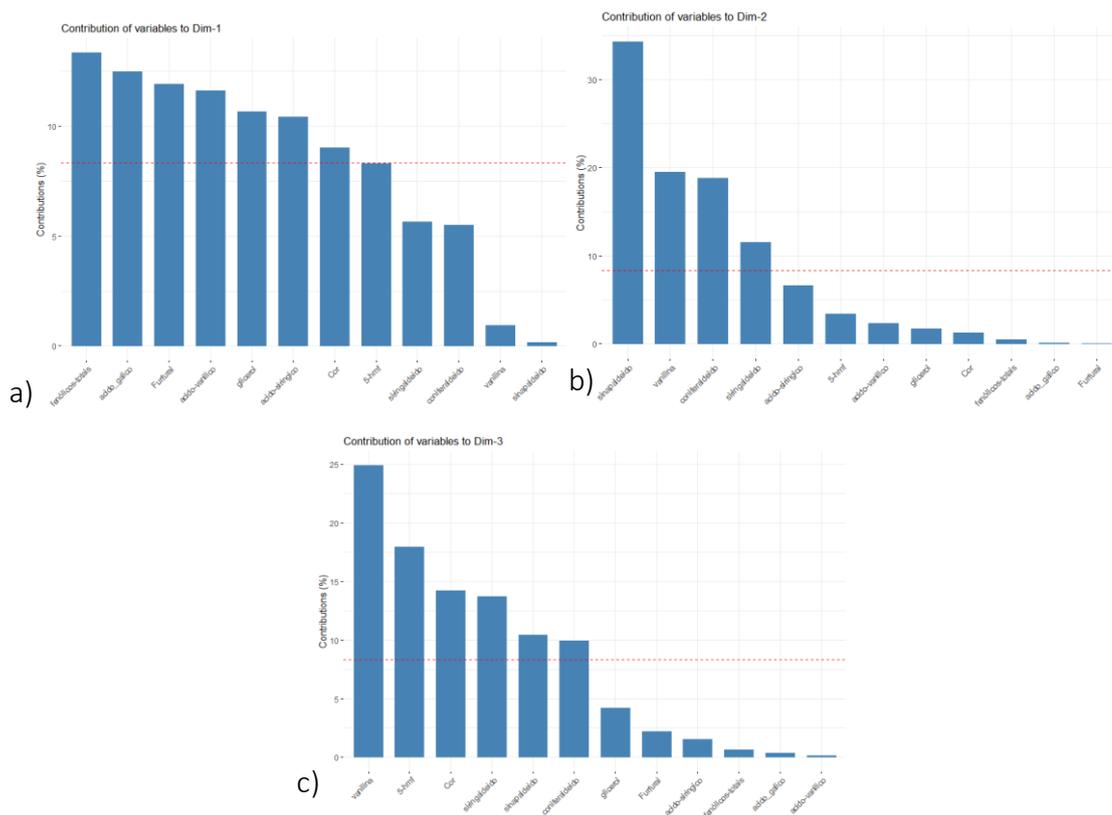


Figura 38. Porcentagem de contribuição acumulada das variáveis estudadas de acordo com as dimensões 1 (a), 2 (b) e 3 (c) para a espécie de Castanheira (*Bertholletia excelsa*).

Analisando os barris de castanheira com tosta (Figura 39), percebeu-se correlação entre as variáveis na 1ª dimensão, tendo apenas o siringaldeído com uma correlação negativa em relação ao ácido siríngico e o sinapaldeído em relação a vanilina. Este comportamento evidencia a degradação da lignina durante o processo de maturação, em que os ácidos são formados pelas reações de esterificação na presença do etanol além da oxidação dos aldeídos (Puech, 1981; Puech et al. 1984; Cernîcev, 2016).

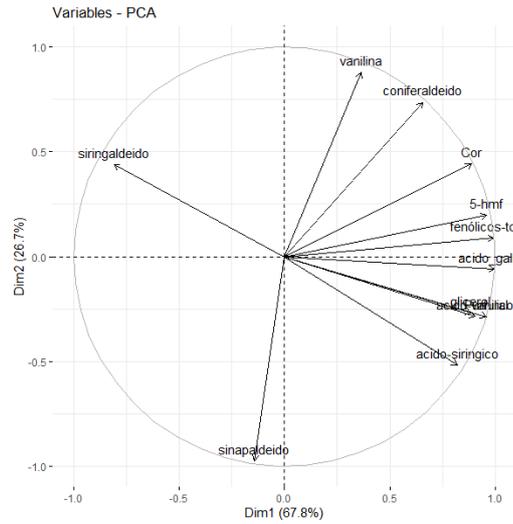


Figura 39. Contribuição das variáveis estudadas nas dimensões 1 e 2 para a espécie de Castanheira (*Bertolletia excelsa*) com tosta.

Todas as variáveis apresentaram qualidade de representação nas duas primeiras dimensões com valores acima de 75% de \cos^2 (Figura 40). Na 1ª e 3ª dimensão sinapaldeído, vanilina e coniferaldeído apresentaram os menores \cos^2 (<50%).

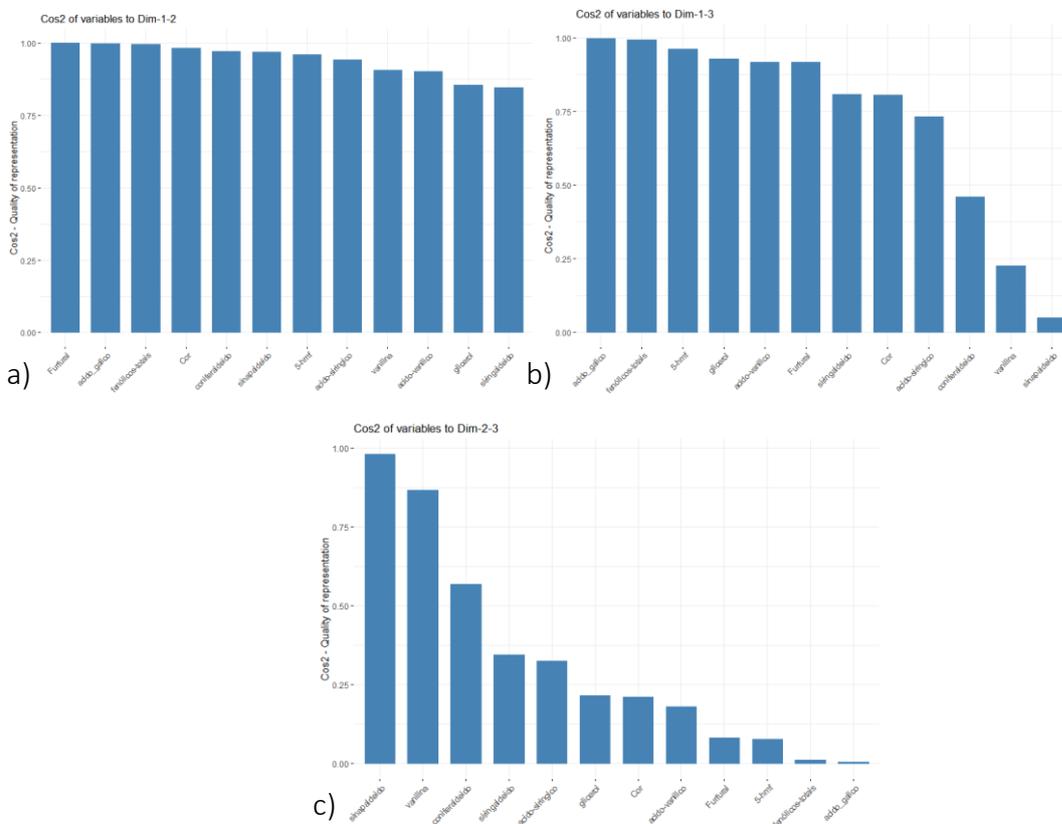


Figura 40. \cos^2 das variáveis de acordo com as dimensões 1 e 2 (a), 1 e 3 (b) e 2 e 3 (c) para o tratamento Castanheira (*Bertolletia excelsa*) com tosta interna.

Observando as contribuições individuais dentro de cada dimensão (Figura 41) encontram-se a maioria das variáveis contribuindo para a dimensão 1. Na dimensão 2 o destaque é para sinapaldeído, vanilina e coniferaldeído.

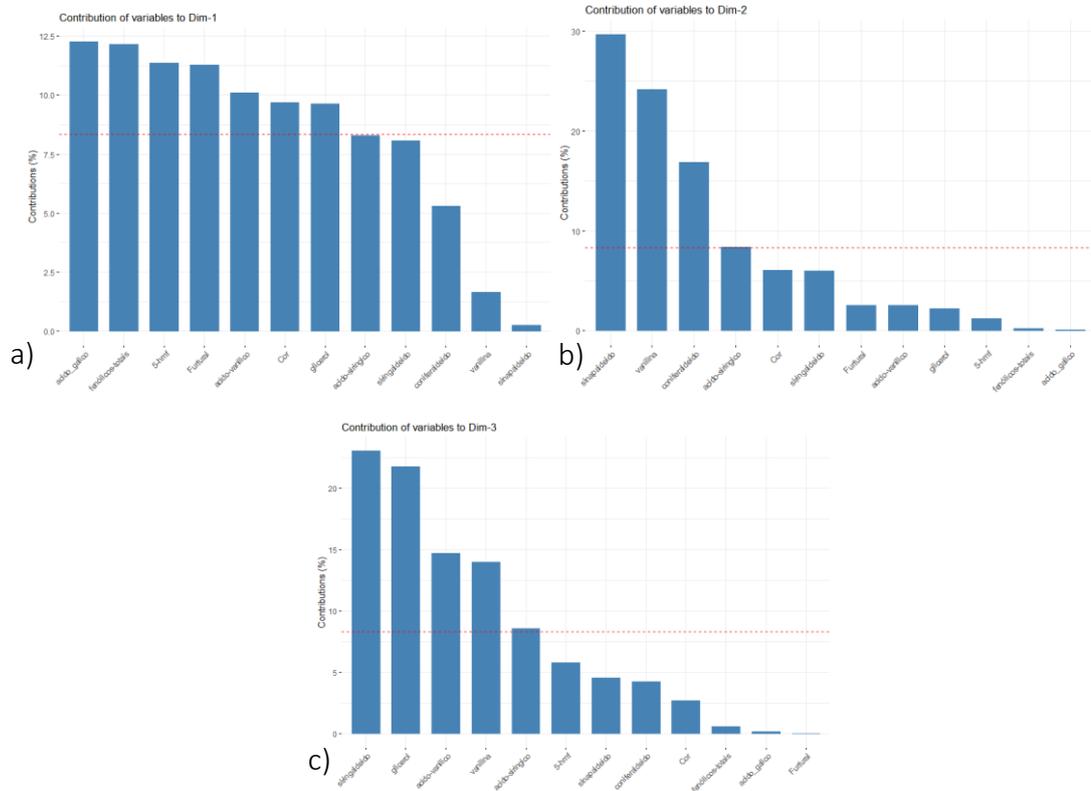


Figura 41. Porcentagem de contribuição acumulada das variáveis estudadas de acordo com as dimensões 1 (a), 2 (b) e 3 (c) para a espécie de Castanheira (*Bertholletia excelsa*).

Para as cachaças de castanheira sem tosta do barril, 90% da variância pode ser explicada pelas primeiras duas dimensões (Figura 42). Deve-se destacar os compostos vanilina e siringaldeído inversamente correlacionados aos seus grupos ácidos.

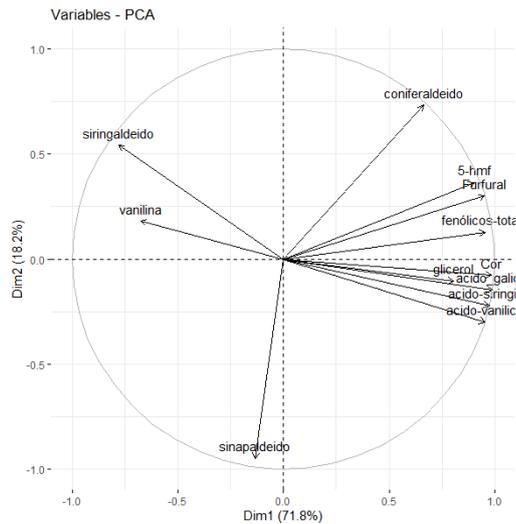


Figura 42. Contribuição das variáveis estudadas nas dimensões 1 e 2 para a espécie de Castanheira (*Bertbolletia excelsa*) sem tosta.

Desdobrando as análises nas 2 primeiras dimensões verificou-se que apenas glicerol e vanilina tiveram baixa representatividade: glicerol e vanilina. Na 1ª e 3ª dimensões o atributo cor destaca-se siringaldeído, coniferaldeído e sinapaldeído com menores representatividade. E nas dimensões 2 e 3, o destaque é para o sinapaldeído (Figura 43).

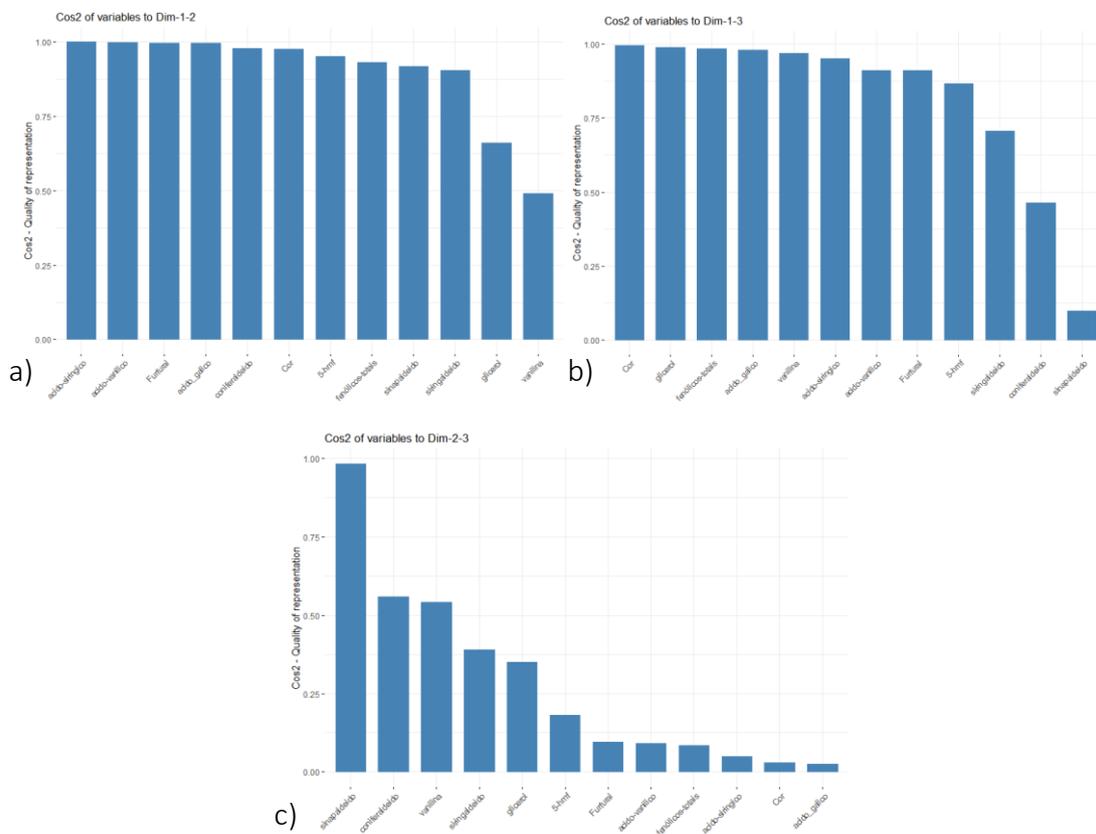


Figura 43. Cos² das variáveis de acordo com as dimensões 1 e 2 (a), 1 e 3 (b) e 2 e 3 (c) para o tratamento Castanheira (*Bertbolletia excelsa*) sem tosta.

Na contribuição individual de cada atributo para cada dimensão (Figura 44) pode-se destacar o ácido gálico, cor e ácido siríngico com as maiores contribuições para a dimensão 1. Na dimensão 2, o destaque é para o sinapaldeído, contribuindo acima de 40%, enquanto os demais compostos encontram-se com menos de 25%. O destaque na dimensão 3 é para vanilina e glicerol.

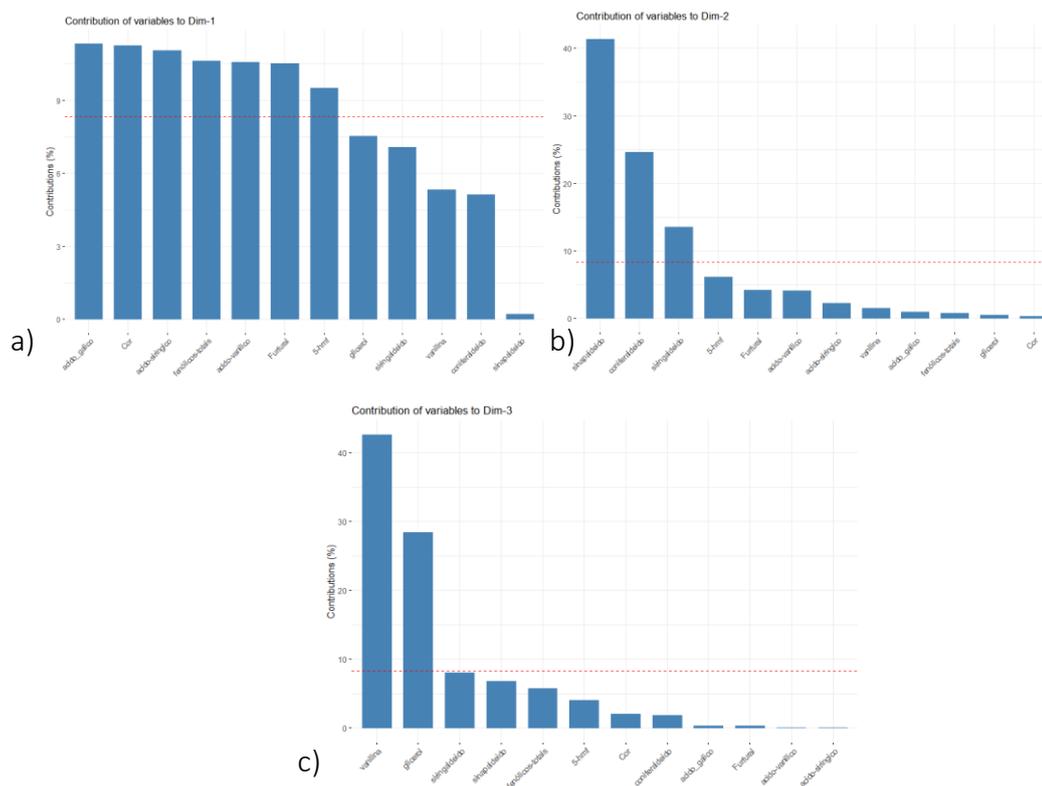


Figura 44. Porcentagem de contribuição acumulada das variáveis estudadas de acordo com as dimensões 1 (a), 2 (b) e 3 (c) para a espécie de Castanheira (*Bertholletia excelsa*) sem tosta.

2.4.3. Regressão

A tabela abaixo mostra os valores do coeficiente de determinação ajustado (R^2) obtidos a partir da análise de regressão para cada congêner de envelhecimento analisado. O coeficiente de determinação ajustado é a métrica que avalia o grau de ajuste do modelo aos dados. Ao levar em conta o número de variáveis independentes no modelo, o R^2 ajustado penaliza modelos que incluem muitas variáveis irrelevantes. Quando o valor do R^2 ajustado se aproxima de 1, isso indica que o modelo explica grande parcela da variabilidade presente nos dados (Hair et al. 2019).

Tabela 4. Coeficiente de determinação calculado por regressão linear da evolução dos compostos de envelhecimento derivados da lignina.

Congêneres	r ² Ajustado
Ácido gálico	0,842
Sinapaldeído	0,505
5-HMF	0,440
Ácido vanílico	0,438
Ácido siríngico	0,190
Coniferaldeído	0,160
Siringaldeído	0,159
Vanilina	0,125
Furfural	0,064

Para a regressão dos dados referente ao ácido gálico, não foram observadas diferenças significativas com relação à presença ou ausência de tosta. Entretanto, com relação à espécie de madeira, o modelo de regressão para este composto apresentou elevado R² (84%).

Modelo para sinapaldeído apresentou um R² de 52%, com significância para as variáveis tempo e espécie de madeira, porém, a tosta não apresentou diferença significativa.

Os demais congêneres (5-HMF, ácido vanílico, ácido siríngico, coniferaldeído, vanilina e furfural) apresentaram coeficientes menores, sendo Vanilina o único composto que apresentou diferença significativa com relação à presença e ausência de tosta e os demais apresentaram significância apenas com relação a espécie de madeira do barril, sendo construídas em função do tempo de envelhecimento.

A figura a seguir (Figura 45) demonstra o comportamento da evolução da concentração de cada congênere estudado ao longo do período de envelhecimento. É possível perceber que o ácido gálico, congênere com maior r², apresenta comportamento ascendente em todas as espécies de madeira, com destaque para o segundo mês de cabreúva com tosta, em que a concentração triplicou, voltando a cair no terceiro mês.

Para o 5-HMF, o destaque é para a espécie Amburana. A concentração aumenta significativamente a partir do 9º mês de envelhecimento superando em 3 vezes a concentração dos demais tratamentos. Para a concentração de Furfural, a cachaça envelhecida em castanheira foi a única que apresentou concentrações desde o primeiro mês de envelhecimento. Ao 15º mês de envelhecimento a concentração de furfural aumentou para todos os tratamentos, com exceção de amburana sem tosta.

Os aldeídos cinâmicos (sinapaldeído e coniferaldeído), originados através da etanólise da lignina, na linha de oxidação, originam os aldeídos benzoicos (siringaldeído e vanilina). A madeira de amburana destaca-se com elevadas concentrações de sinapaldeído e siringaldeído quando comparada às demais madeiras. Isso pode remeter ao elevado potencial de envelhecimento que a

Amburana apresenta, atingindo concentrações muito superiores em pouco tempo. A concentração de coniferaldeído ao final do período de envelhecimento observado é superior para a madeira de Castanheira. O comportamento da vanilina varia durante todo o período observado para todos os tratamentos, não sendo possível observar um padrão.

A concentração dos ácidos benzoicos (vanílico e sirínico) varia ao longo do tempo de envelhecimento. A concentração de ácido vanílico se destacou para a madeira de Amburana com valores 5 vezes superiores aos demais tratamentos ao final do período observado. Para o ácido sirínico percebeu-se diminuição de sua concentração aos 24 meses para a maioria dos tratamentos, com destaque para amburana com tosta cuja concentração zerou. A concentração de ácido sirínico para amburana sem tosta zerou no 18º mês de análise.

A presença elevada dos compostos estudados (incluindo ácido gálico, furfural, 5-HMF, sinapaldeído, siringaldeído, ácido sirínico, coniferaldeído, vanilina e ácido vanílico) é notada especialmente quando a bebida é proveniente de um barril utilizado pela primeira vez. Nos barris reutilizados, a maioria dos extrativos livres da madeira já foi esgotada no primeiro uso, resultando em um processo de envelhecimento mais gradual e, conseqüentemente, conferindo à bebida um perfil sensorial distinto. O acondicionamento do barril, envolvendo a raspagem interna seguida de uma nova tosta, desempenha um papel crucial na degradação e solubilização de compostos localizados nas camadas mais internas das aduelas, onde a madeira permanece em um estado mais virgem (Conner, Reid & Jack 2003).



Figura 45. Evolução da concentração de dos congêneres de envelhecimento nos diferentes tratamentos estudados.

Legenda: AMST = Amburana sem tosta; AMCT = Amburana com tosta; CBST = Cabreúva sem tosta; CBCT = Cabreúva com tosta; CSST = Castanheira sem tosta; CSCT = Castanheira com tosta.

2.5. Considerações finais

A diminuição no tempo de análise e consumo de solvente orgânico foram fatores preponderantes no desenvolvimento do procedimento apresentado. Durante o processo de desenvolvimento da metodologia analítica, o tempo de corrida cromatográfica foi reduzido de 54 para 35 minutos, com consumo de apenas 5,9 mL de ACN por análise.

As características analíticas obtidas foram adequadas para a quantificação dos analitos de interesse. O método foi validado e aplicado em 66 amostras de cachaças envelhecidas em madeiras tropicais com diferentes tratamentos de espécie, tempo de envelhecimento e intensidade de tosta interna do barril. O método desenvolvido demonstrou atender a todos os requisitos analíticos e cromatográficos necessários, tornando-se ferramenta para a quantificação dos compostos derivados da lignina e hemicelulose, analisados em destilados que passaram pelo processo de envelhecimento em madeiras brasileiras.

A identificação e quantificação dos marcadores de envelhecimento em cachaças envelhecidas desempenha papel crucial ao avaliar a autenticidade e a qualidade desses produtos, ressaltando-se a importância de investigações mais aprofundadas para compreender melhor os marcadores de envelhecimento específicos das cachaças envelhecidas, contribuindo para uma maior distinção e valorização do destilado nacional.

A utilização de tosta interna demonstra-se ineficiente em barris de segundo uso. Contudo, os congêneres estudados podem ser utilizados para determinar o grau de envelhecimento em cachaça. Dentre eles, o ácido gálico apresentou maior potencial para caracterizar o envelhecimento em espécies de madeiras tropicais.

As abordagens ampliaram consideravelmente a capacidade de separação e a aplicabilidade das análises realizadas em cachaças envelhecidas, representando um avanço no campo de pesquisa das bebidas envelhecidas em madeiras tropicais.

Referências

- ALCARDE, A.R.; SOUZA, L.M.; BORTOLETTO, A.M. Ethyl carbamate kinetics in double distillation of sugar cane spirit. **Journal of the Institute of Brewing**, v.118, n.1, p.27-31, 2012. <https://doi.org/10.1002/jib.48>
- AQUINO, F.W.B.; RODRIGUES, S.; NASCIMENTO, R.F.; CASIMIRO, A.R.S. Simultaneous determination of aging markers in sugar cane spirits. **Food Chemistry**, v.98, p.569-574, 2006.
- BECKER, R. A., CHAMBERS, J. M. AND WILKS, A. R. (1988) *The New S Language*. Wadsworth & Brooks/Cole.

- BRASIL. **Portaria n. 539 de 26 de dezembro de 2022**. Diário Oficial da União, 2022. Disponível em: <https://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=27/12/2022&jornal=515&pagina=13>. Acesso em: 20 de janeiro de 2022.
- CANAS, S.; CASANOVA, V.; BELCHIOR, A.P. Antioxidant activity and phenolic content of Portuguese wine age brandies. **Journal of Food Composition Analysis**, v.21, p.626-633, 2008.
- CASTRO MC, BORTOLETTO AM, SILVELLO GC, ALCARDE AR (2020) Lignin-derived phenolic compounds in cachaca aged in new barrels made from two oak species. **Heliyon** 6(11):e05586. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05586>
- CERNÍSEV, S. Analysis of lignin-derived phenolic compounds and their transformations in aged wine distillates. **Food Control**, v. 73, p. 281-290. 2016.
- CONNER, J.; REID, K.; JACK, F. Maturation and blending. Em: RUSSELL, I.; STEWART, G.; BAMFORTH, C. Whisky. **Technology, Production and Marketing**. London, U. K: Elsevier. cap.7, p. 209-240. 2003.
- ENIO G. JELIHOVSCHI, JOSE CLAUDIO FARIA, IVAN BEZERRA ALLAMAN (2014). “**ScottKnott: A Package for Performing the Scott-Knott Clustering Algorithm in R.**” Trends in Applied and Computational Mathematics, 15(1), 3–17. <https://tema.sbmac.org.br/tema/article/view/646/643>.
- HAIR, J. F., BLACK, W. C., BABIN, B. J., & ANDERSON, R. E. (2019). **Multivariate Data Analysis** (8th ed.). Cengage Learning.
- PEDREGOSA, F., VAROQUAUX, G., GRAMFORT, A., MICHEL, V., THIRION, B., GRISEL, O., ... DUCHESNAY, É. (2011). Scikit-learn: Machine Learning in Python. Journal of Machine Learning Research, 12(85), 2825-2830.
- PUECH, J.L. Extraction and evolution of lignin products in Armagnac natured in oak. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.32, p.11-114. 1981.
- PUECH, J.L.; LÉAUTÉ, R.; CLOT, G.; NOMDEDEU, L.; MONDIÉS, H.; CASTAGNET, P. Evolution of volatile and phenolic constituents of cognac during aging. **Sciences des Aliments**, v.4, p.65-80, 1984.
- R: R Core Team (2021). **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.
- RAMIREZ-RAMIREZ, G. **Étude de la sorption des composés d’arôme du vin par le bois de chêne en système modèle d’élevage en fûts**. *Thèse de doctorat de l’Université de Bourgogne*, 2002.

SNYDER, J.W.; KIRKLAND, L.R.; DOLAN, J. **Introduction to Modern Liquid Chromatography**. 3. ed. Hoboken: John Wiley, 2009.

3. PERFIL FÍSICO-QUÍMICO DE CACHAÇA ENVELHECIDA EM BARRIS DE MADEIRAS TROPICAIS COM DIFERENTES TOSTAS

Resumo

Para elevar a qualidade da cachaça após o processo de produção, o envelhecimento em tonéis de madeira se torna essencial para aprimorar o perfil químico e sensorial. Simultaneamente, a determinação do grau de maturação do destilado é influenciada por diversos fatores, dentre os quais se destacam em importância: a espécie de madeira usada na fabricação do barril, a aplicação ou o grau de queima interna da madeira e o tempo de envelhecimento. Contudo, torna-se relevante observar os parâmetros físico-químicos sob diferentes condições de envelhecimento. O objetivo deste estudo é acompanhar a evolução da concentração de compostos fenólicos totais, glicerol, intensidade de cor e matiz, congêneres voláteis por cromatografia gasosa e aldeídos furânicos por cromatografia líquida em cachaça envelhecida por 24 meses em 3 espécies de madeiras tropicais (Amburana, Cabreúva e Castanheira), com e sem tosta interna dos barris. A composição fenólica total foi mais elevada para a espécie Amburana ao longo de todo o período observado, seguida por Cabreúva e Castanheira. Na análise de glicerol, destacaram-se Amburana e Castanheira. A intensidade de cor em Cabreúva foi superior aos demais tratamentos, enquanto Castanheira se sobressaiu nos cálculos de matiz. Os congêneres voláteis totais não apresentaram diferenças no primeiro ano de envelhecimento observado. Os aldeídos furânicos excederam o limite legal. A presença ou ausência de tosta não influenciou todos os parâmetros analisados, exceto o glicerol, que apresentou maior concentração em barris de Amburana sem tosta.

Palavras-chave: Qualidade, congêneres voláteis, cachaça, Castanheira, Cabreúva, Amburana.

Physicochemical profile of aged cachaça in tropical wood barrels with varying toast levels

Abstract

To enhance the quality of cachaça after the production process, aging in wooden casks becomes essential to refine the chemical and sensory profile. Simultaneously, determining the degree of maturation of the distillate is influenced by various factors, among which the species of wood used in barrel manufacturing, the application or degree of internal wood toasting, and the aging period are of paramount importance. However, it becomes relevant to observe the physicochemical parameters under different aging conditions. The aim of this study is to monitor the evolution of the concentration of total phenolic compounds, glycerol, color intensity, and hue, volatile congeners via gas chromatography, and

furanic aldehydes via liquid chromatography in cachaça aged for 24 months in barrels made from three tropical wood species (Amburana, Cabreúva, and Castanheira), with and without internal barrel toasting. The total phenolic composition was higher for the Amburana species throughout the observed period, followed by Cabreúva and Castanheira. In the glycerol analysis, Amburana and Castanheira stood out. The color intensity in Cabreúva was superior to the other treatments, while Castanheira excelled in hue calculations. Total volatile congeners showed no differences in the first year of observed aging. Furanic aldehydes exceeded the legal limit. The presence or absence of toasting did not influence all analyzed parameters, except for glycerol, which showed a higher concentration in Amburana barrels without toasting.

Keywords: Quality, Volatile Congeners, Cachaça, Chestnut Tree, Cabreuva, Amburana.

3.1. Introdução

O envelhecimento de bebidas alcoólicas em barris de madeiras é um procedimento realizado há séculos e que deu origem a muitas bebidas como whiskey, cognac, brandy e outras. O processo tem se tornado etapa importante para agregar valor e enriquecer sensorialmente as bebidas alcoólicas destiladas e fermentadas ao redor do mundo (Castro, 2023).

A bebida alcoólica mais consumida no Brasil é a cachaça. A etapa de envelhecimento da cachaça, embora não obrigatória, assume papel de grande importância ao suavizar os sabores frequentemente robustos e alcoólicos da bebida destilada, transformando-os em notas mais suaves, adocicadas, provenientes da madeira. A Instrução Normativa nº13 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) dispõe sobre a regulamentação técnica para fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade (PIQ) para aguardente de cana-de-açúcar e cachaça e estabelece parâmetros químicos e classificações para a comercialização dela no mercado nacional. Apesar de ter sido discutida, a legislação brasileira ainda não dispõe de uma lei específica para envelhecimento de bebidas (Brasil, 2009).

O envelhecimento de cachaça no Brasil tem grande influência da época colonial, com utilização da tradicional madeira de carvalho (*Quercus sp.*) comum na Europa para envelhecimento de vinho, cognac, whiskey e outros. Até hoje o envelhecimento da cachaça é comumente feito por barris de carvalho novos ou já usados no envelhecimento de outras bebidas. Apesar do carvalho ter conquistado a população brasileira quanto aos aspectos sensoriais, a desvantagem dessa prática está no preço elevado da aquisição dos barris e por pouco explorar a utilização da rica flora brasileira em busca de alternativas nacionais. Com a utilização de madeiras brasileiras, a cachaça envelhecida que possui definição típica e exclusiva brasileira pode se tornar mais característica e com valor agregado exclusivamente nacional. Isso vem ao encontro com um

mercado que cada vez mais está à procura de bebidas requintadas e em busca de novas experiências de consumo (Catão, 2011).

Estudos que acompanharam o processo de envelhecimento de destilados de maneira geral, observaram diminuição do pH e das concentrações de álcool metílico e de álcool etílico, bem como aumento da acidez, da intensidade de cor e das concentrações de acetato de etila, de aldeído acético, de acetona e dos compostos fenólicos (Cardello & Faria, 1997; Puech, 1983; Souza & Del Mastro, 2000).

Dias, et al. 1998, avaliou cinco madeiras brasileiras (amburana, bálsamo, jequitibá, jatobá e ipê) utilizadas para o envelhecimento. Quando comparadas ao carvalho, todas as espécies incorporaram compostos fenólicos à cachaça.

Além da determinação dos compostos fenólicos ser extremamente importante para identificar o tempo de envelhecimento de bebidas destiladas, a presença de teores distorcidos pode indicar que o envelhecimento foi realizado de forma não convencional ou até refletir alguma forma de adulteração (Buxton & Hughes, 2014).

Os compostos fenólicos considerados indicadores de envelhecimento, são oriundos da quebra da lignina presente na madeira. A soma de compostos fenólicos extraídos da madeira para a bebida ao longo do tempo é influenciada por diversos fatores. Entre eles está a intensidade da tosta, a espécie da madeira, o tempo de envelhecimento, a área de contato da bebida com a madeira, o teor alcoólico e acidez da bebida, porosidade e dureza da madeira, entre outros (Marche & Joseph, 1975; Baldwin et al., 1967; Jackson, 2008).

Sendo assim, o objetivo deste trabalho visou acompanhar a evolução físico-química (compostos fenólicos totais, glicerol, intensidade de cor e matiz e composição volátil) em cachaças envelhecidas em diferentes espécies de madeiras brasileiras ao longo do tempo e verificar a diferença entre a composição de barris com e sem tosta interna.

3.2. Material e Métodos

3.2.1. Cachaça

A cachaça utilizada foi produzida na Destilaria Piloto do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo utilizando as safras dos anos de 2012 a 2014. Os colmos de cana-de-açúcar da variedade SP 81-3250, cultivada na ESALQ, foram esmagados em moenda e o caldo extraído conduzido a um decantador para a retirada das impurezas sólidas (bagacilho e terra). A

concentração de sólidos solúveis do caldo decantado foi ajustada para 18°Brix, mediante diluição com água potável, em tanques de diluição de caldo. O caldo diluído foi encaminhado às dornas de fermentação, onde recebeu a inoculação de fermento selecionado da cepa CA-11 (LNF, Bento Gonçalves-RS), previamente reativado conforme as recomendações do fabricante. O caldo fermentado (vinho) foi destilado em alambique de dois corpos. Durante a destilação, ocorreu a separação das frações “cabeça” (2% do volume útil da caldeira), “coração” ou cachaça (destilado recuperado após a separação da fração “cabeça” e até 40% de etanol na fração à saída do condensador). Após a fabricação da cachaça, a fração coração do destilado foi acondicionada em um tonel de 50.000L de Amendoim (madeira considerada inerte) até atingir o volume mínimo necessário para preenchimento dos barris de madeiras tropicais.

3.2.2. Tonéis

Os barris novos de madeiras tropicais foram adquiridos da Tanoaria Mezacasa (RS) e utilizados uma única vez para o envelhecimento de cachaça por 5 anos. Trata-se de barris de segundo uso, com e sem tosta. As madeiras estudadas são Amburana (*Amburana cearensis*), Cabreúva (*Myroxylon peruiferum*) e Castanheira (*Bertholletia excelsa*).

Todos os barris possuem volume de 200 litros. Após o primeiro uso, foram esvaziados, previamente lavados e enchidos com água durante 24 horas antes do preenchimento com cachaça. O local de envelhecimento é mantido sob temperatura ambiente (22 ± 5 °C), umidade relativa de $55 \pm 10\%$ e protegido de vibrações.

As amostragens foram realizadas mensalmente durante o primeiro semestre de envelhecimento e semestralmente a partir deste período até completar 24 meses de envelhecimento. Todas as amostras foram armazenadas em frascos âmbar e mantidas refrigeradas até o momento de realização das análises.

3.2.3. Compostos fenólicos totais

A análise de compostos fenólicos totais foi realizada segundo metodologia de Amerine & Ough (1980) em espectrômetro digital em 765nm após reação com reagente de Folin-Ciocalteu. A concentração foi expressa em mg-equivalente em ácido gálico por 100mL. A equação da reta obtida foi $Y \text{ (mg/100mL)} = -3,8294 \cdot \log T + 7,6799$, $R^2 = 0,9999$.

Os resultados referentes foram analisados estatisticamente mediante análise de variância (ANOVA) a nível de significância de 5% e Teste de Tukey para comparação das médias dos resultados.

As médias obtidas foram submetidas ao teste estatístico ANOVA ao nível de 5% de significância. Foi levado em consideração a hipótese de diferença significativa entre o envelhecimento com e sem tosta dos barris, bem como em relação ao envelhecimento entre as diferentes madeiras.

3.2.4. Glicerol

As amostras de cachaça envelhecidas foram submetidas à análise de glicerol segundo Amerine & Ough (1974). A metodologia colorimétrica baseia-se da oxidação do glicerol com meta-periodato e uma sequência de reações que forma um complexo colorido, com pico de absorção em $\lambda = 420\text{nm}$. Utilizou-se glicerina como padrão para construção da curva de calibração. A equação da reta obtida foi $Y (\text{mg L}^{-1}) = -46,107 \cdot \log T + 93,334$, $R^2 = 0,9987$.

3.2.5. Intensidade de cor e matiz

A intensidade de cor e a matiz foram determinadas por medidas de absorbância a comprimentos de onda de 420 nm (amarelo), 520 nm (vermelho) e 620 nm (violeta) (Pérez-Magarido & González-San José, 2004; Del Alamo Sanza e al., 2004). A amostra da cachaça sem passar pelo processo de envelhecimento foi utilizada como branco nas leituras. As equações para o cálculo da intensidade de cor (IC) e matiz (m) foram:

$$IC = A_{420 \text{ nm}} + A_{520 \text{ nm}} + A_{620 \text{ nm}}$$

$$m = \frac{A_{420 \text{ nm}}}{A_{520 \text{ nm}}}$$

3.2.6. Congêneres voláteis por cromatografia gasosa (GC-FID)

As amostras foram submetidas às análises de concentração de aldeído acético, acetato de etila, metanol, alcoóis superiores (propanol, iso-butanol, n-butanol, sec-butanol, iso-amílico) e ácido acético, mediante técnica por cromatografia gasosa em cromatógrafo Shimadzu modelo QP-2010 PLUS, com detector de ionização de chama (GC-FID) em coluna capilar Stabilwax –

DA (Crossbond carbowax polyethylene glycol; 30 m x 0,25 mm x 0,25 µL df). O gás de arraste empregado foi N₂, com fluxo de 1,2 mL/min. A temperatura do injetor de 220°C e a temperatura da coluna programada para 35° C por 5 min, aumento até 220° C a uma taxa de 4° C/min, com retenção de 10 min a 220° C. A temperatura do detector foi 220° C. Com injeção automática de 1,0 µL de amostra (Bortoletto & Alcarde, 2015).

Os parâmetros analíticos das análises cromatográficas foram obtidos a partir da relação linear simples, descrita pela equação $y = ax + b$. A Tabela 5 apresenta o limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), o cálculo dos coeficientes de regressão das curvas analíticas (a, b e r²) e o tempo de retenção de cada composto analisado.

Tabela 5. Índice de Retenção (IR), Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) de congêneres voláteis e contaminantes e coeficiente de correlação (a, b e r²) das curvas de calibração em solução alcoólica (40% v/v).

Congêneres voláteis	IR (min)	LD (mg / 100 mL etanol anidro)	LQ (mg / 100 mL etanol anidro)	a	b	r ²
Acetaldeído	0,29	0,080	0,266	0,8096	-0,0652	0,998
Acetato de etila	1,41	0,044	0,144	0,0372	0,0905	0,994
Propanol	4,43	0,054	0,176	0,2317	0,0099	0,999
Isobutanol	5,22	0,029	0,098	0,0206	0,0037	0,999
Álcool isoamílico	6,72	0,015	0,044	0,1766	0,0145	0,999
Ácido acético	9,15	0,580	1,740	0,6238	0,1111	0,994

Congêneres contaminantes	TR (min)	LR (mg / 100 mL etanol anidro)	LQ (mg / 100mL etanol anidro)	a	b	r ²
Metanol	1,62	0,159	0,534	0,7847	0,0486	0,965
1-butanol	5,99	0,061	0,200	0,2036	0,1331	0,997
2-butanol	4,02	0,215	0,710	0,2667	0,0024	0,999
Carbamato de etila	10,15	0,180 ^a	0,550 ^a	64,714	1241,67	0,9984

3.2.1. Congêneres voláteis por cromatografia líquida (HPLC)

As análises foram realizadas em cromatógrafo Shimadzu, modelo LC-10AD (Kyoto, Japão), com duas bombas Shimadzu LC-20AD, detector UV-Visível Shimadzu SPD-20A, processador de dados CBM-20A e sistema de injeção automático com gradiente de eluição e injeção automática de 5 µL de amostra.

A aquisição e o processamento dos dados foram realizados pelo programa CBM-20^a (Shimadzu). A coluna cromatográfica de fase reversa de sílica funcionalizada com C18 (4,6 d.i. × 250 mm, 4,7 µm) foi mantida a 40°C durante análise. Os analitos foram eluídos pela fase móvel que consistia em um gradiente de ácido acético a 2% em água (solvente A) e acetonitrila:água:ácido acético (70:28:2) (solvente B) a uma taxa de fluxo de 1,25 ml/min. O tempo de corrida foi de 35 minutos.

A metodologia completa de análise e os demais parâmetros analíticos utilizados estão descritos no capítulo 2.

3.3. Resultados e Discussão

3.3.1. Análise univariada

3.3.1.1. Compostos fenólicos totais

Os compostos fenólicos totais das cachaças foram determinados através da obtenção da curva analítica de ácido gálico (Tabela 6).

Tabela 6. Concentração de ácido gálico (AG), Transmitância (T), Log da Transmitância (Log T) e Concentração de ácido gálico com fator diluição (AG tubo de ensaio) da curva de calibração.

AG (mg/100mL)	T (média)	Log T	AG tubo de ensaio (mg/100mL)
0	100	2	0
2	62,45	1,795532443	0,182
4	38,45	1,584896344	0,364
6	24,05	1,381115081	0,545
8	14,7	1,167317335	0,727
10	9,1	0,959041392	0,909

A curva analítica de ácido gálico (Figura 46) foi obtida a partir da tabela, apresentando $r^2 = 1$. Na figura 47 é possível observar que a espécie de madeira utilizada no processo de envelhecimento influencia diretamente na composição fenólica total ao longo do tempo de maturação da bebida. Por outro lado, não foram observadas diferenças significativas da concentração da composição fenólica em barris de uma mesma espécie com e sem tosta interna.

A maior concentração na composição fenólica total foi observada para a espécie de Amburana, seguida de Cabreúva e Castanheira. Nos resultados encontrados neste estudo, a

composição fenólica em Amburana alcançou valores próximos a 60mg/100mL aos 24 meses de envelhecimento. Para o mesmo período de envelhecimento (24 meses) foram observados valores próximos a 30 e 10 mg/100mL para Cabreúva e Castanheira, respectivamente.

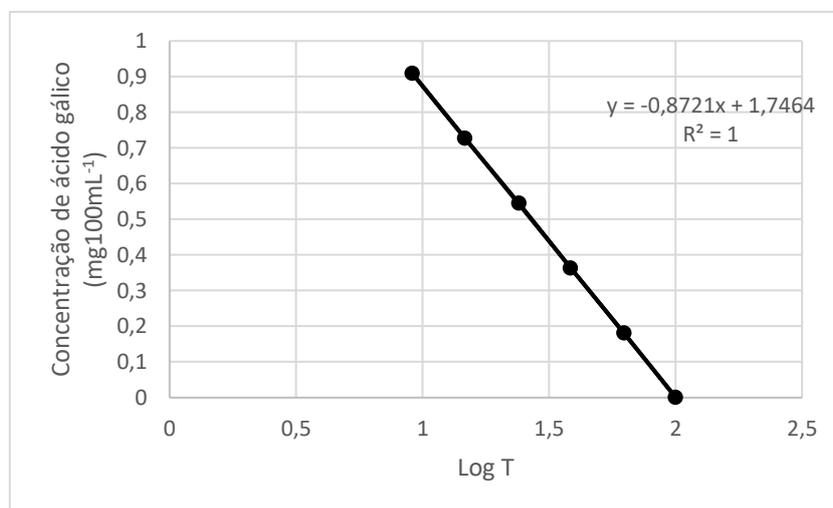


Figura 46. Curva analítica de ácido gálico.

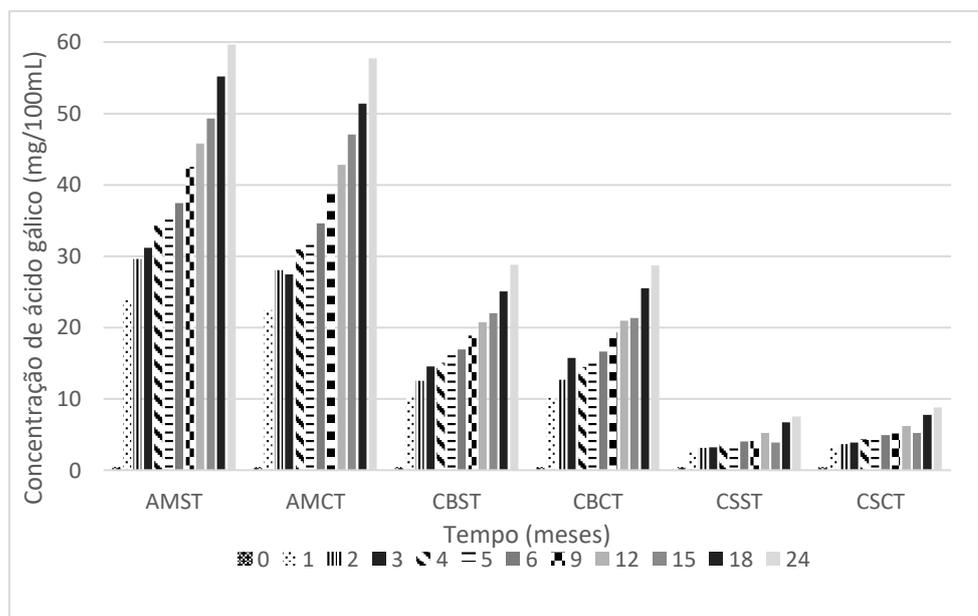


Figura 47. Evolução da concentração de compostos fenólicos totais (em mg de ácido gálico 100mL⁻¹) em cachaça envelhecida em barris de diferentes espécies de madeiras brasileiras.

Legenda: AMST = Amburana sem tosta; AMCT = Amburana com tosta; CBST = Cabreúva sem tosta; CBCT = Cabreúva com tosta; CSST = Castanheira sem tosta; CSCT = Castanheira com tosta.

Apesar da tosta ser um dos fatores que pode alterar a agregação de compostos fenólicos durante o envelhecimento, as amostras de cachaças envelhecidas em barris de segundo uso de amburana, cabreúva e castanheira não apresentaram diferença significativa quanto a diferença de

tosta entre elas pelo teste ANOVA a 5% de significância. Porém, a média dos compostos fenólicos totais das cachaças envelhecidas entre amburana, cabreúva e castanheira foram estatisticamente diferentes.

A dispersão dos dados para fenólicos totais apresentou-se crescente para os três tipos de barris avaliados (Figura 48a). O comportamento ascendente da concentração de fenólicos totais foi mais acentuado no barril de amburana, seguido por Cabreúva e castanheira. Analisando o Boxplot dos fenólicos totais (Figura 48b), notou-se grande diferença em relação aos compostos anteriormente analisados, a baixa amplitude dos dados. Para este composto observou-se uma convergência entre os valores observados. Outro aspecto interessante é clara divisão entre os tipos de madeira, por outro lado não fica claro esta diferença quando é analisado o comportamento dos dados pelo parâmetro de tosta dos barris.

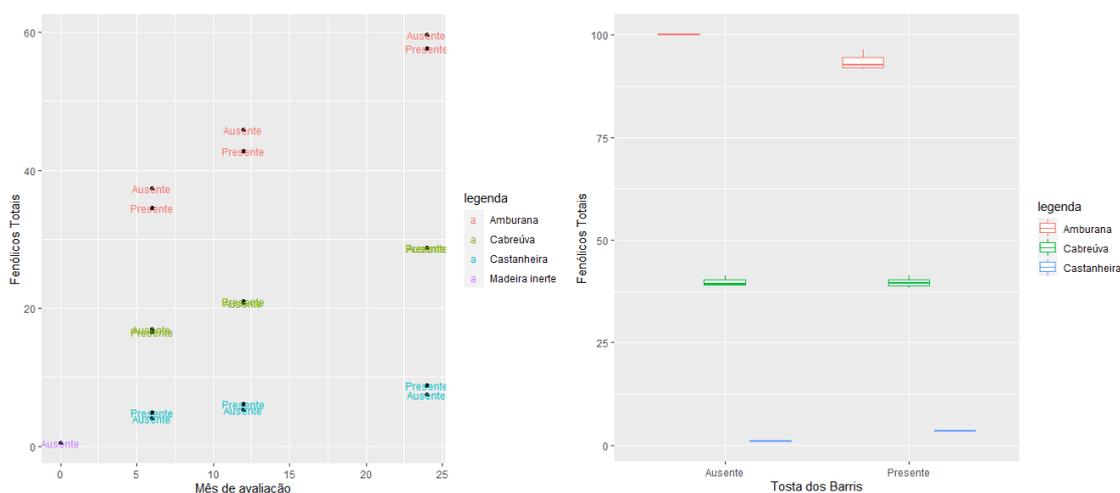


Figura 48. Dispersão dos tratamentos em função do tempo de maturação (a) e diagrama de caixa (Boxplot) (b) em função dos tratamentos para a concentração de compostos fenólicos totais.

Legenda: Ausente = sem tosta interna do barril. Presente = com tosta interna do barril.

No teste de hipótese foi constatado a significância na interação dos tratamentos (madeira x tosta). No primeiro desdobramento, tipo de madeira nos níveis de tosta, encontramos significância para as médias de Amburana, Cabreúva e castanheira nos barris com ausência e presença de tosta. Em ambos os comparativos o barril de amburana apresentou maior concentração de fenólicos, seguido por Cabreúva e castanheira.

No segundo desdobramento, tosta dos barris dentro dos níveis de madeira, foi observado significância para os barris de Amburana e castanheira. Portanto, é possível afirmar, com 5% de significância ao teste de scott knott, que os barris de amburana sem tosta apresentam maior concentração de fenólicos. Por outro lado, no barril de castanheira o efeito é oposto, os

barris de castanheira com tosta apresentam maior concentração de compostos fenólicos em relação a sua versão sem tosta.

3.3.1.2. Glicerol

Glicerol e ácidos graxos (cáprico, láurico, mirístico e palmítico), geralmente encontrados em destilados envelhecidos, são originados pela hidrólise de triacilgliceróis da madeira e contribuem para o aroma, “oleosidade” e “corpo” da bebida (Saka, 2000). É um dos metabólitos secundários gerados em maior quantidade pela levedura durante o processo de fermentação alcoólica, por isso, também está presente no destilado sem envelhecimento (Lima, 2001).

Este composto também atua como precursor para a acroleína, contaminante originado a partir da desidratação do glicerol durante a fermentação (Alcarde, 2014). Esta reação de desidratação do glicerol à acroleína ocorre pela dupla desidratação do glicerol: na primeira ocorrendo a produção dos intermediários 1,3-propenodiol e 3-hidroxi-propionaldeído, que, ao sofrerem nova desidratação, produzem acroleína, a qual possui odor pungente e a presença na bebida provoca defeitos sensoriais (Carriço, 2012; Cardoso, 2013).

A curva analítica de glicerol apresentou $r^2 = 0,998$ e está apresentada na figura 49. Na figura 50 é possível observar que no geral, o teor de glicerol nas amostragens realizadas no início do período de envelhecimento foi maior para a cachaça envelhecida em Amburana, seguida de Castanheira e Cabreúva, respectivamente até o período de 12 meses. Observou-se aumento no teor de glicerol até os 15 meses de envelhecimento.

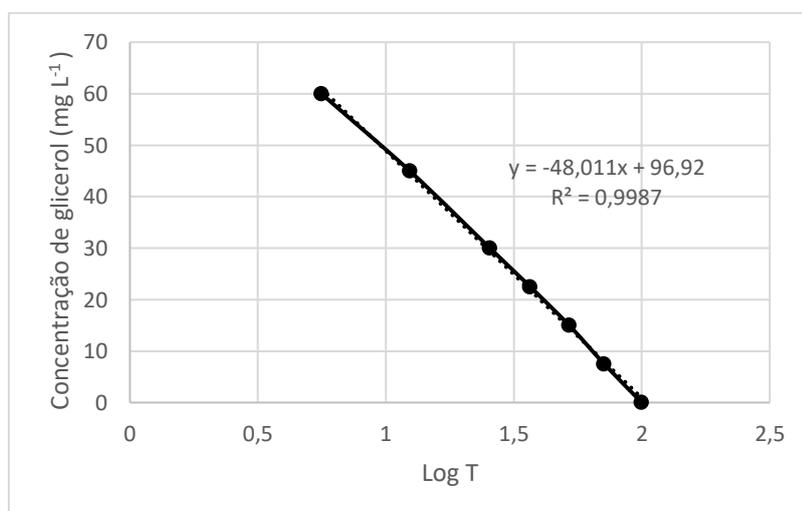


Figura 49. Curva analítica de glicerol.

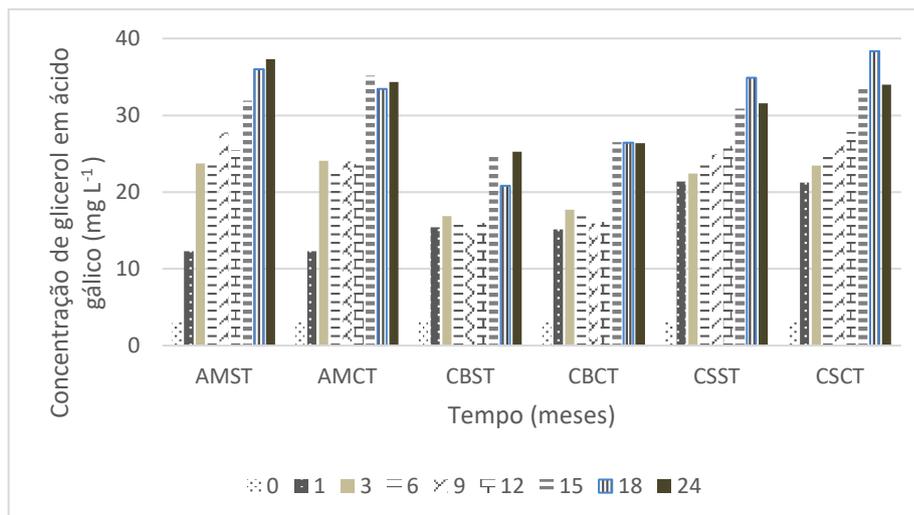


Figura 50. Evolução da concentração de glicerol (em mg L⁻¹) em cachaça envelhecida em barris de diferentes espécies de madeiras brasileiras.

Legenda: AMST = Amburana sem tosta; AMCT = Amburana com tosta; CBST = Cabreúva sem tosta; CBCT = Cabreúva com tosta; CSST = Castanheira sem tosta; CSCT = Castanheira com tosta.

A evolução da concentração do glicerol (Figura 51a) apresentou-se crescente em todos os tratamentos. Além disso, é possível notar a proximidade de comportamento das madeiras de amburana e castanheira. O Boxplot (Figura 51b) evidencia o distanciamento do tratamento de Cabreúva em relação as demais espécies de barris. Outro aspecto a ser apontado dá-se sobre a maior dispersão dos dados para os barris de castanheira.

Para o glicerol, foi constatado significância para a interação dos tipos de madeira perante a tosta dos barris. Analisando o desdobramento do barril nos níveis de tosta é possível afirmar que em barris com ausência de tosta a amburana apresenta maior concentração de glicerol, seguido por castanheira e pôr fim a madeira de Cabreúva.

Quando verificamos o efeito do barril nos barris com tosta contamos pequena diferença em relação aos barris sem tosta. De modo que são identificados apenas dois grupos com significância, sendo Castanheira e amburana equivalentes entre si e com média superior ao tratamento de barris tostados de Cabreúva.

Para desdobramentos subsequentes, tosta dentro dos níveis de barris, não foi observado significância entre as médias, ou seja, não há diferença entre as médias de concentração de glicerol para determinado tipo de madeira em função da presença ou ausência de tosta.

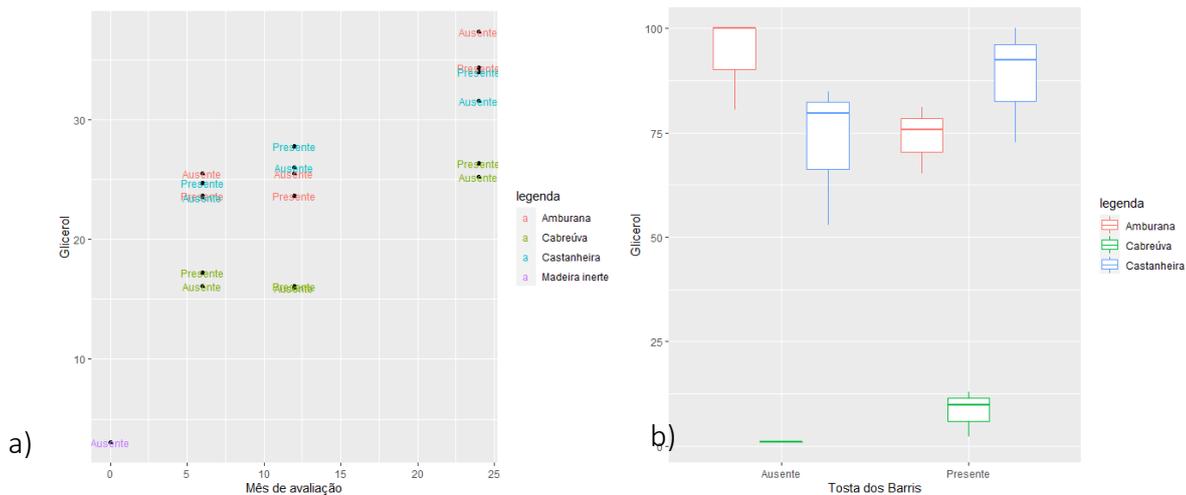


Figura 51. Dispersão dos tratamentos em função do tempo de maturação (a) e diagrama de caixa (Boxplot) (b) em função dos tratamentos para a concentração de Glicerol.

Legenda: Ausente = sem tosta interna do barril. Presente = com tosta interna do barril.

3.3.1.3. Intensidade de cor e matiz

A análise de matiz em destilados é especialmente relevante para bebidas envelhecidas, como uísques, conhaques e cachaças, onde a cor pode ser indicadora da qualidade, autenticidade e tempo de envelhecimento do produto. Além disso, a cor também pode ter impacto na percepção sensorial do consumidor, influenciando a experiência de degustação e a apreciação da bebida, pois gera expectativa no consumo.

A Figura 52 (a e b) evidencia as diferenças na coloração atribuídas à cachaça por diferentes espécies de madeiras brasileiras. Destaca-se a Cabreúva pela coloração intensa desde o primeiro mês e a castanheira por iniciar o processo de coloração apenas a partir da amostragem realizada aos nove meses de envelhecimento. O processo de coloração na cachaça envelhecida em Amburana foi lento, porém, constante no período analisado.

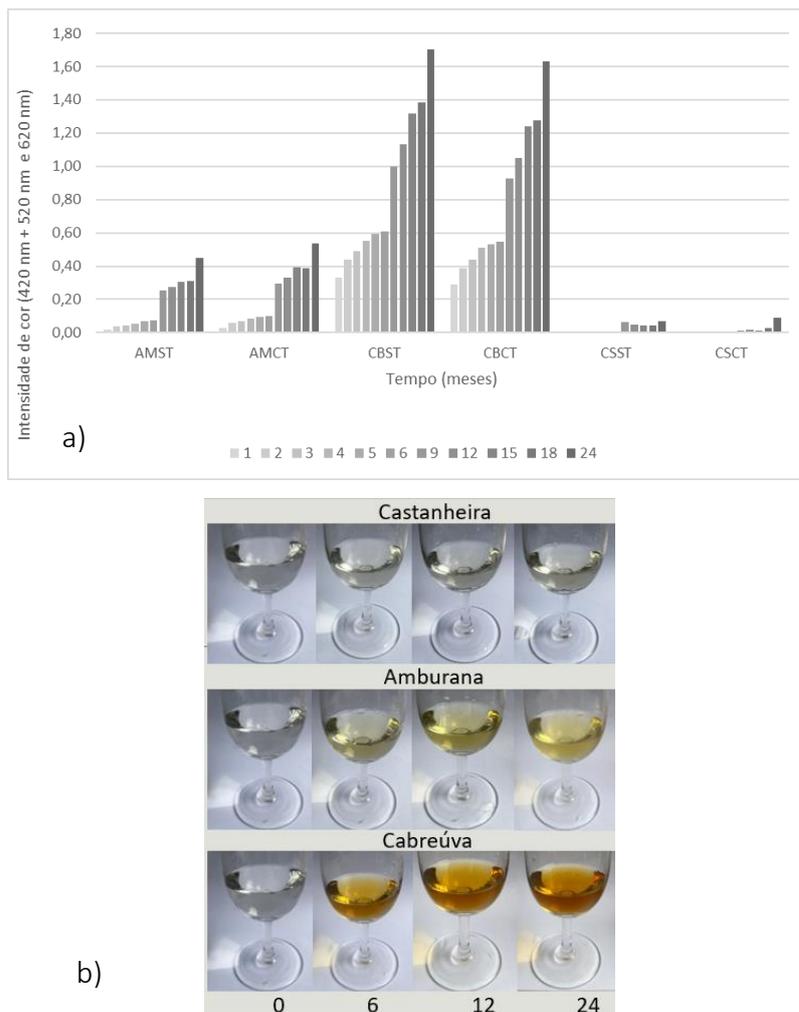


Figura 52. Evolução da intensidade de cor em amostras de cachaças envelhecidas em barris de diferentes espécies madeiras brasileiras.

Legenda: AMST = Amburana sem tosta; AMCT = Amburana com tosta; CBST = Cabreúva sem tosta; CBCT = Cabreúva com tosta; CSST = Castanheira sem tosta; CSCT = Castanheira com tosta.

O comportamento de dispersão para o aspecto de cor é ascendente assim como nos compostos anteriores, porém, na análise estatística (Figura 53), notou-se que o barril de Cabreúva apresentou a maior concentração em relação aos demais tratamentos. Analisando o Boxplot, torna-se claro a distinção entre os grupos de madeira. Há também elevada amplitude dos dados de cada tratamento, indicando uma grande homogeneidade dentro de cada tratamento.

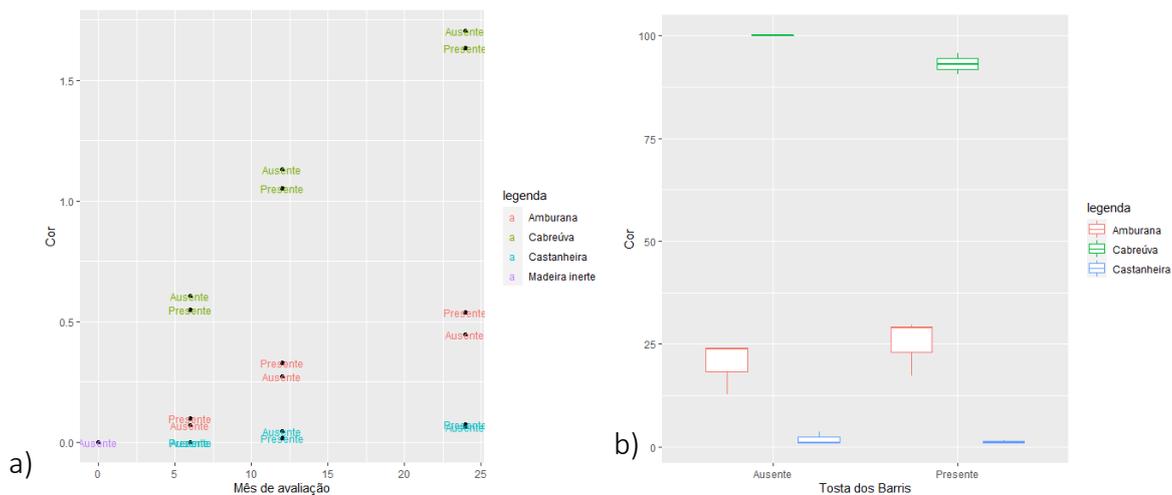


Figura 53. Dispersão dos tratamentos em função do tempo de maturação (a) e diagrama de caixa (Boxplot) (b) em função dos tratamentos para a intensidade de cor.

Legenda: Ausente = sem tosta interna do barril. Presente = com tosta interna do barril.

Para os compostos de cor não foi constatado significância na interação entre os tratamentos, por outro lado observou-se significância ao teste de scott knott (5%) para as médias de Cabreúva, Amburana e Castanheira, indicando atributo de cor superior ao barril de Cabreúva, independentemente da presença ou ausência de tosta.

A Figura 54 apresenta as diferenças encontradas no cálculo de matiz entre as amostras de cachaça envelhecidas em diferentes espécies de madeiras brasileiras. Destaca-se a Castanheira devido aos altos valores encontrados (próximos a 70 com tosta e 90 sem tosta) a partir do primeiro ano de envelhecimento. Amburana (com e sem tosta) apresentou matiz a partir do 9º mês de análise e permaneceu constante ao longo do período observado. Cabreúva, ao final do período observado, apresentou valores ligeiramente maiores que Amburana apesar de ter se mantido zerada até o 6º mês de amostragem.

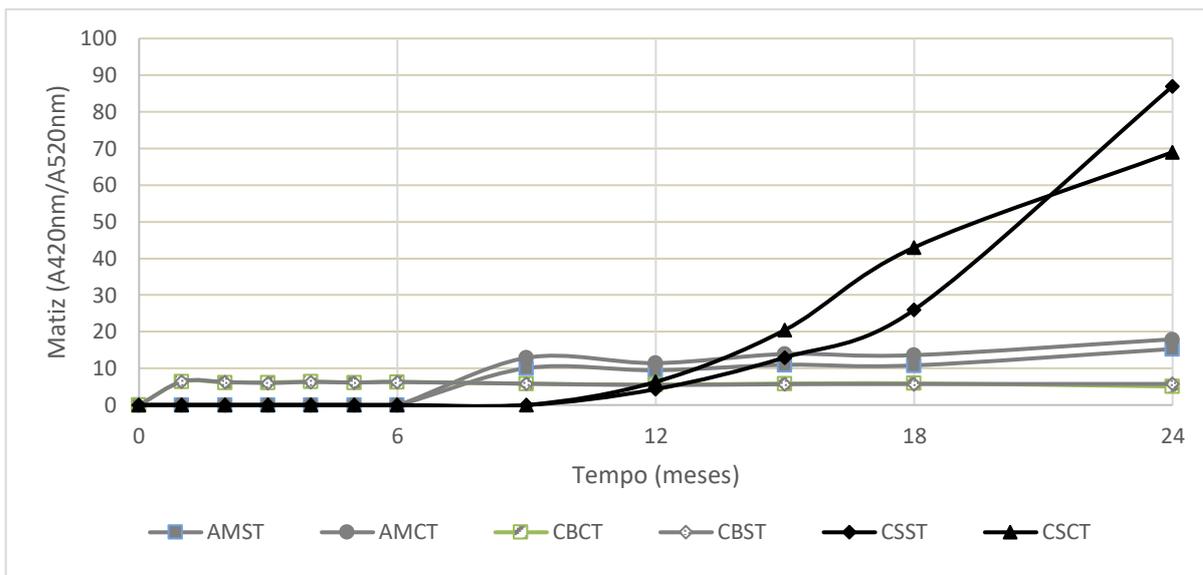


Figura 54. Evolução de matiz em amostras de cachaças envelhecidas em barris de diferentes espécies madeiras brasileiras.

Legenda: AMST = Amburana sem tosta; AMCT = Amburana com tosta; CBCT = Cabreúva sem tosta; CBST = Cabreúva com tosta; CSST = Castanheira sem tosta; CSCT = Castanheira com tosta.

A proporção de matiz 420:520 é baseada em dois comprimentos de onda: 420 nm para indicar amarelo e 520 nm para vermelho. Em contraste, o ângulo de matiz CIE é baseado em todo o espectro do vinho. O ângulo de tonalidade é mais descritivo da nuance de cor e, como resultado, é mais sensível a mudanças sutis na química do vinho e a representação mais precisa da cor presente. Além do mais, o ângulo de matiz CIE pode descrever qualquer cor. A proporção de 420:520 é adequada apenas para vinhos tintos.

Os resultados da análise de matiz podem ser expressos em diferentes sistemas de cores, como o sistema CIELAB ou o sistema RGB (Red, Green, Blue). No entanto, em destilados, é mais comum utilizar a escala de cor EBC (European Brewery Convention) ou SRM (Standard Reference Method) que são sistemas de cores específicos para bebidas alcoólicas e fornecem referência padronizada para descrever cor em bebidas.

Rodriguez-solana et al. (2014) avaliaram a intensidade de cor e matiz em diferentes espécies de carvalho (*Quercus sp.*). O envelhecimento em *Quercus robur* (origem: Galicia) apresentou os maiores valores de intensidade de cor ($2,3 \pm 0,3$) e matiz ($5,9 \pm 0,3$), enquanto as amostras envelhecidas em *Quercus alba* (origem: Estados Unidos) apresentaram os menores valores de cor ($0,7 \pm 0,2$) e valores medianos de matiz ($5,4 \pm 0,1$). O valor de matiz foi menor nas amostras envelhecidas em *Quercus robur* de Limousin ($4,8 \pm 0,3$). Além da diferença entre as espécies de carvalho, os resultados mostraram grande influência da origem da madeira nas características cromáticas das amostras, uma vez que foram encontradas diferenças significativas entre destilados envelhecidos em *Quercus robur* de diferentes áreas.

3.3.1.4. Congêneres voláteis

Composição volátil total

Foi observado aumento gradativo na concentração de congêneres voláteis totais (Figura 55) ao longo dos meses analisados para todos os tratamentos estudados (espécies de madeira com e sem tosta).

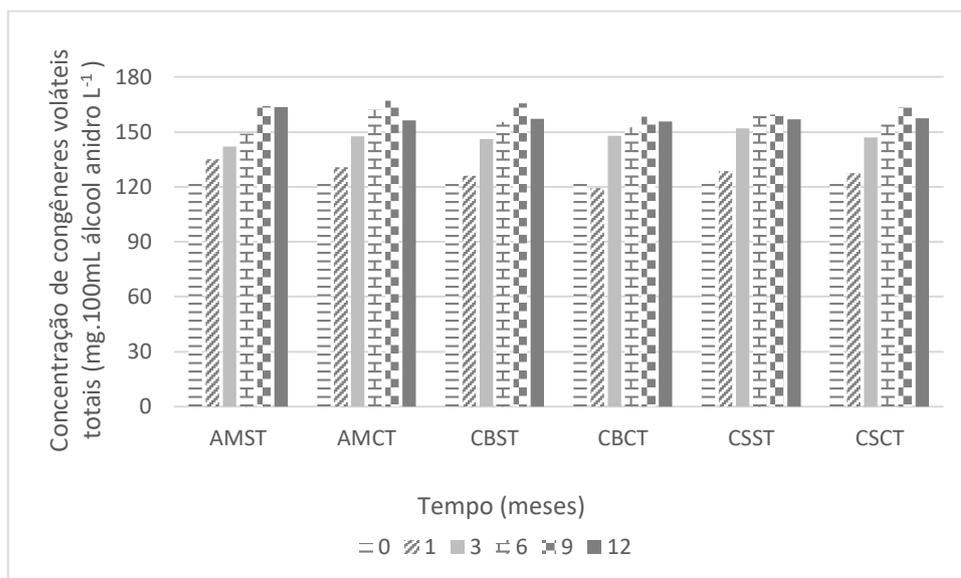


Figura 55. Evolução da concentração de congêneres voláteis totais (em mg. 100mL⁻¹ de álcool anidro) de cachaças envelhecidas em diferentes barris de madeiras brasileiras (Soma de acetaldeído, acetato de etila, ácido acético, furfural e álcoois superiores).

Legenda: AMST = Amburana sem tosta; AMCT = Amburana com tosta; CBST = Cabreúva sem tosta; CBCT = Cabreúva com tosta; CSST = Castanheira sem tosta; CSCT = Castanheira com tosta.

Álcoois superiores

A evolução da concentração de álcoois superiores apresentou comportamento similar para todos os tratamentos estudados (Figura 56). No geral, observou-se aumento ao longo do período de envelhecimento até os 9 meses.

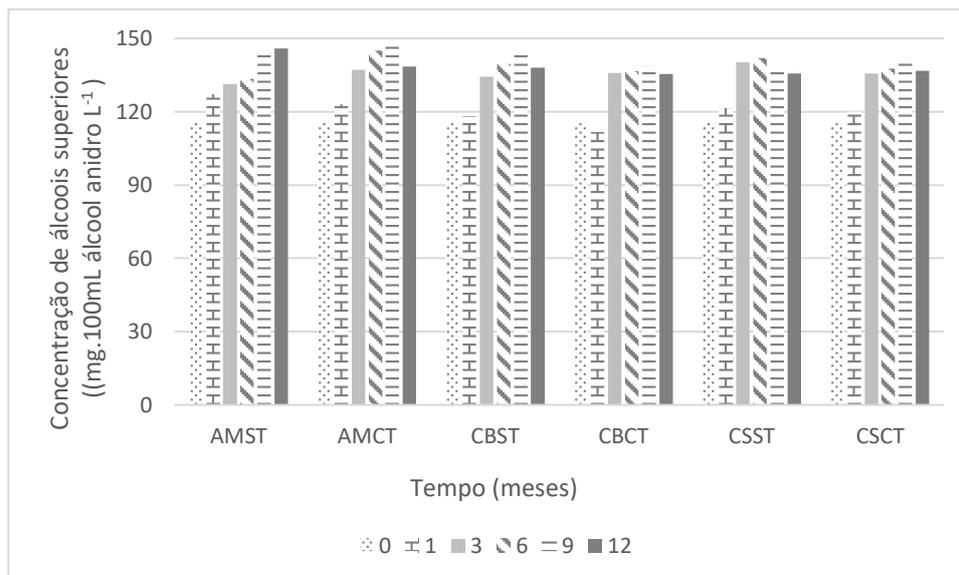


Figura 56. Evolução da concentração de álcoois superiores (em mg 100mL⁻¹ de álcool anidro) de cachaças envelhecidas em diferentes barris de madeiras brasileiras (Soma de 1-propanol, isobutanol e iso-amílico).

Legenda: AMST = Amburana sem tosta; AMCT = Amburana com tosta; CBST = Cabreúva sem tosta; CBCT = Cabreúva com tosta; CSST = Castanheira sem tosta; CSCT = Castanheira com tosta.

Aldeídos furânicos (5-HMF e Furfural)

A figura 57 apresenta os valores de aldeídos furânicos encontrados ao final do período de envelhecimento observado (24 meses) para cada tratamento. É possível observar 3 padrões diferentes de comportamento. Para a espécie de amburana, apenas o composto 5-HMF foi encontrado. Na espécie de Cabreúva, a concentração de 5-HMF é mais de três vezes superior à concentração de Furfural. Para a espécie de castanheira, o destaque é para o teor de Furfural, superior à concentração de 5-HMF.

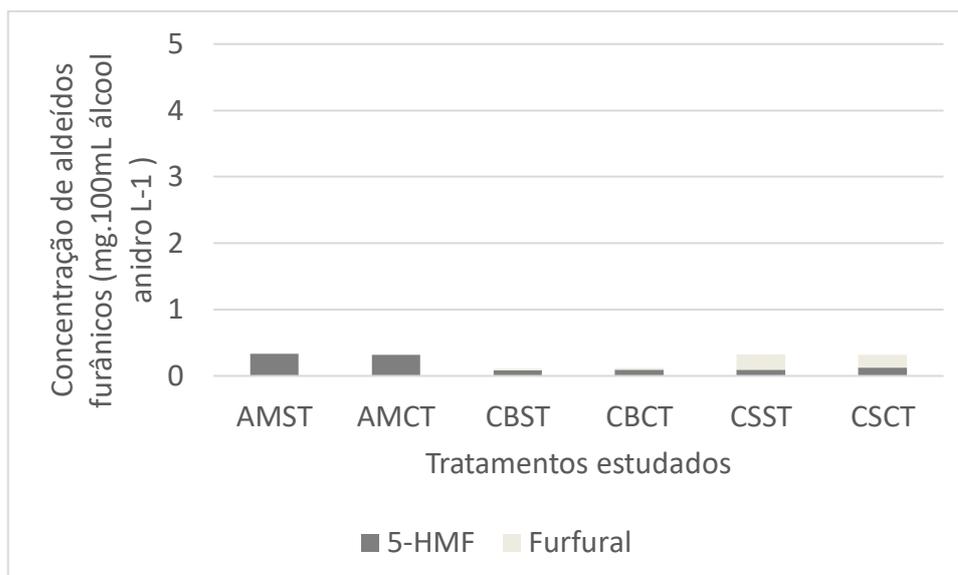


Figura 57. Concentração de 5-HMF e Furfural (em mg L⁻¹) de cachaças envelhecidas por 24 meses em diferentes barris de madeiras brasileiras

Legenda: AMST = Amburana sem tosta; AMCT = Amburana com tosta; CBST = Cabreúva sem tosta; CBCT = Cabreúva com tosta; CSST = Castanheira sem tosta; CSCT = Castanheira com tosta.

Para Chatonnet & Boidron, (1989) a extração de aldeídos furânicos aumenta com a intensidade da tosta, uma vez que carvalho sem tratamento térmico apresentam teores muito baixos de furfural. No presente estudo, não houve diferenças significativas em relação a presença ou ausência de tosta em barris reutilizados. Este padrão de comportamento se manteve para todo período de envelhecimento observado.

Os compostos furfural e 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF) são prontamente gerados durante as fases de destilação e tosta das aduelas do barril. Esses compostos surgem devido à decomposição térmica de açúcares. Conforme ocorre o aquecimento, as pentoses dão origem ao furfural, enquanto as hexoses dão origem ao 5-HMF (Ebeler et al., 2000; Spalt, 1977).

De acordo com as diretrizes regulatórias aplicáveis à cachaça, o limite da soma de Furfural e 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF) não deve ultrapassar 5mg.100mL⁻¹ de álcool anidro. Entretanto, esses critérios não são específicos para o destilado envelhecido, evidenciando lacuna na legislação. Mesmo que o limite de ingestão diária esteja estabelecido em 20 miligramas por metro cúbico (FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA, 2001), Lewkowski (2001) cita que o composto 5-HMF demonstra baixa citotoxicidade e mutagenicidade em seres humanos.

Para as amostras estudadas, as concentrações de aldeídos furânicos avaliadas estão distantes do limite máximo permitido pela legislação.

3.3.2. Regressão

Na regressão das análises físico-químicas realizadas (Glicerol, cor e compostos fenólicos totais), foi possível observar significância para as variáveis tempo de maturação e espécies de madeiras. A presença ou ausência de tosta não apresentou diferença significativa.

Tabela 7. Coeficiente de determinação ajustado (r^2) calculado por regressão linear da evolução dos compostos de análises físico-químicas

Físico-químico	r^2 ajustado
Glicerol	0,605
Cor	0,535
Fenólicos totais	0,337

3.4. Considerações finais

A composição fenólica total foi maior para a espécie de amburana em todo o período observado, seguida de cabreúva e castanheira. Na análise de glicerol o destaque foi para amburana e castanheira. A intensidade de cor em cabreúva é superior aos demais tratamentos enquanto castanheira destaca-se pelos cálculos de matiz. Os congêneres voláteis totais não apresentaram diferença no primeiro ano de envelhecimento observado. Os aldeídos furânicos ultrapassam o limite permitido pela legislação.

Referências

- ALCARDE, A.R. **Cachaça: ciência, tecnologia e arte**. São Paulo: Edgar Blucher, 2014. 96p.
- AMERICAN SOCIETY OF BREWING CHEMISTS. (2021). **ASBC Methods of Analysis. Method Beer-4: Color - SRM (Standard Reference Method)**. St. Paul, MN, USA.
- AMERINE, M.A.; OUGH, C.S. **Methods for analysis of musts and wines**. New York: John Wiley & Sons. 341p. 1980.
- BALDWIN, S.; BLACK, R.A.; ANDREASEN, A.A.; ADAMS, S.L. Aromatic congener formation in maturation of alcoholic distillates. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 15, p. 381-385. 1967.
- BORTOLETTO, A. M.; ALCARDE, A.R. Assessment of chemical quality of Brazilian sugar cane spirits and cachaças. **Food Control**, v. 54, p. 1-6, 2015.
- BRASIL. **Decreto nº 6.871, de 04 de julho de 2009**. Regulamenta a Lei nº8.918, de 14 de junho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. Diário Oficial, Brasília, 04 Jun. 2009.

- BUXTON, I.; HUGHES, P.S. **The science and commerce of whisky**. Cambridge: Royal Society of Chemistry. 2014.
- CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B. **Modificações físico-químicas e sensoriais de cachaça de cana durante o envelhecimento em tonel de carvalho (*Quercus alba L.*)**. Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos, v. 15, n. 2, p. 87-100, 1997.
- CARDOSO, D. C. **Correlação entre a qualidade sensorial e a composição química da cachaça de alambique nova**. 2013. 184 f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas). Universidade Federal de Ouro Preto - Instituto de Ciências Exatas e Biológicas Ouro Preto, 2013.
- CARRIÇO, C. S. **Desidratação do glicerol a acroleína, em fase gasosa, sobre catalisadores derivados do precursor lamelar de estrutura MWW**. 2012. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Bahia - Instituto Química, Salvador, 2012.
- Castro, M.C., Silvello, G.C., Corniani, L.S. Acevedo, M.S., Pereira, A. A. M., Alcarde, A. R. Maturation-related phenolic compounds in cachaça aged in oak barrels: influence of reuses. **Wood Science and Technology**. 57, 781–795 (2023).
<https://doi.org/10.1007/s00226-023-01474-6>
- CATÃO, C. G.; PAES, J. B.; GOMES, J. P.; ARAÚJO, G. T. **Qualidade da madeira de cinco espécies florestais para o envelhecimento da cachaça**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina grande, v. 15, n. 7, p. 741-747, 2011.
- DEL ALAMO SANZA, M.; FERNÁNDEZ ESCUDERO, J.A.; DE CASTRO TORÍO, R. Changes in phenolic compounds and colour parameters of red wine aged with oak chips and in oak barrels. **Food Science and Technology International**, v.10, p.233-241, 2004.
- DIAS, S.; MAIA, A.; NELSON, D. **Efeitos de diferentes madeiras sobre a composição da aguardente de cana envelhecida**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 18, p. 331-336, 1998.
- JACKSON, R.S. **Wine science: principles and applications** (3rd ed.). Elsevier: Academic Press, 2008.
- LEWKOWSKI, J. **Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives**. Arkivoc, v.1, p. 17-54. 2001.
- LIMA, U. A. Aguardentes: In: AQUARONE, E. LIMA, U. A.; BORZANI, W. (Ed.) **Alimentos e bebidas produzidos por fermentação**. São Paulo: Edgar Blucher. P. 79-107. (Série Biotecnologia Industrial). 2001.

- MARCHE, A.; JOSEPH, E. Étude théorique sur le cognac, sa composition et son vieillissement naturel en fûts de chêne. **Revue Française d'OEnologie**, v. 57, p. 1-106. 1975.
- PÉREZ-MAGARIDO, S.; GONZÁLEZ-SAN JOSÉ, M.L. Evolution of flavanols, anthocyanins, and their derivatives during the aging of red wines elaborated from grapes harvested at different stages of ripening. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, p.1181-1189, 2004.
- PUECH, J. L. Viellissement du cognac. **Sciences des Aliments**, v. 4, n. 1, p. 66-80, 1983.
- RODRÍGUEZ-SOLANA, R.; SALGADO, J.M.; DOMÍNGUEZ, J.M.; CORTÉS-DIÉGUEZ, S. First approach to the analytical characterization of barrel-aged grape marc distillates using phenolic compounds and colour parameters. **Food Technology and Biotechnology**, v.52, n.4, p.391-402, 2014.
- SAKA, S. **Chemical composition and distribution**. In: Wood and cellulosic chemistry. HON, D. N.S.; SHIRAISHI, N., Eds., 2nd ed., pp. 51–81, Marcel Dekker, New York. 2000.
- SOUZA, M. D. C. A. & DEL MASTRO, N. L. Irradiation of cane sugar spirit. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 57, p. 257-259, 2000.
- SPALT H.A. Chemical changes in wood associated with wood fiberboard manufacture, *Wood technology: chemical aspects*, 193-219. 1977.

4. FREE SORTING TASK COMO FERRAMENTA PARA COMPARAR ENVELHECIMENTO DE CACHAÇA EM DIFERENTES ESPÉCIES DE MADEIRAS TROPICAIS

Resumo

Com a premissa de adicionar qualidade à cachaça, o envelhecimento em tonéis de madeira é essencial para aprimorar o perfil químico e conseqüentemente o perfil sensorial. Diferentes aspectos como o tempo de envelhecimento e a espécie de madeira utilizada influenciam diretamente nas características da bebida. A estrutura e composição de cada espécie de madeira modifica o perfil sensorial da bebida através da extração e interação de diferentes compostos fenólicos. Para a avaliação de amostras complexas, métodos sensoriais rápidos são aplicados para desvendar atributos persistentes no produto. Além disso, a complexidade e o alto teor alcoólico do produto são provavelmente fatores que afetam o desempenho do painel. O objetivo deste trabalho foi avaliar as diferenças percebidas pelos consumidores quando há alteração no tempo de envelhecimento e na espécie de madeira utilizada. As amostras correspondem à combinação de cachaças envelhecidas em barris de Amburana (*Amburana cearensis*), Cabreúva (*Myroxylon peruiferum*) e Castanheira (*Bertholletia excelsa*), por 6, 12 e 24 meses, sem tosta interna. Através da metodologia Free Sorting Task, o painel agrupou as amostras de acordo com suas semelhanças e diferenças. Os resultados foram analisados por análise de componentes principais (PCA). O tempo de envelhecimento não influenciou a diferenciação das amostras analisadas. Os atributos levantados para cada tratamento estão em concordância com as composições físico-químicas das espécies de madeira estudadas.

Palavras-chave: Sensorial, Aguardente, Envelhecimento, Castanheira, Amburana, Cabreúva.

Free sorting task as a tool to compare the aging of cachaça in different tropical wood species

Abstract

With the premise of enhancing the quality of cachaça, aging in wooden casks is essential to refine the chemical profile and consequently the sensory profile. Different aspects, such as aging time and the wood species used, directly influence the beverage's characteristics. The structure and composition of each wood species modify the sensory profile of the drink through the extraction and interaction of various phenolic compounds. For the assessment of complex samples, rapid sensory methods are applied to uncover persistent attributes in the product. Moreover, the complexity and high alcohol content of the product are likely factors affecting panel performance. The aim of this study was to evaluate the perceived differences by

consumers when there are variations in aging time and wood species used. The samples correspond to combinations of cachaa aged in Amburana (*Amburana cearensis*), Cabreúva (*Myroxylon peruiferum*), and Castanheira (*Bertholletia excelsa*) barrels for 6, 12, and 24 months, without internal toasting. Through the Free Sorting Task methodology, the panel grouped the samples according to their similarities and differences. The results were analyzed using Principal Component Analysis (PCA). Aging time did not influence the differentiation of the analyzed samples. The attributes identified for each treatment align with the physicochemical compositions of the studied wood species.

Keywords: Sensory, Sugarcane Brazilian Spirit, aging, Chestnut Tree, Amburana, Cabreúva.

4.1. Introdução

A prática de envelhecimento de bebidas em barris de madeira é amplamente adotada pela indústria devido às alterações sensoriais bem estabelecidas que são conferidas às bebidas submetidas a esse processo (Lee, Paterson & Piggot 2001; Mosedale, 1995). O envelhecimento ocorre dentro de tonéis de madeira, em que a bebida passa por transformações significativas que resultam em notável melhoria em sua qualidade (Schwarz et al., 2011).

Na avaliação de amostras consideradas complexas, têm sido empregados métodos sensoriais de rápida aplicação para facilitar a interpretação dos tratamentos estudados (Risvik et al., 1994) e para desvendar atributos que persistem nos produtos (Albert et al., 2011). Além disso, a complexidade e o elevado teor alcoólico do produto são fatores que impactam o desempenho dos avaliadores (Louw, 2014).

Free Sorting Task (FST) trata-se de metodologia de rápida aplicação que pode ser utilizada para avaliação sensorial de bebidas alcoólicas, consideradas amostras complexas, como cerveja (Chollet et al, 2011; Lelièvre et al., 2008; Nava Guerra et al. 2004; Hempel et al., 2013) e vinho (Ballester et al., 2008; Gawel et al., 2001).

Além disso, a seleção do painel de avaliação sensorial se destaca como etapa crucial, visto que contribui significativamente para interpretação mais precisa dos tratamentos. Barcenas et al. (2004) propõe a utilização de painéis de consumidores (considerados inocentes, ou seja, não entendem do processo de produção e composição do produto avaliado) em conjunto com especialistas para avaliar as características sensoriais de um produto. Estudos demonstram que consumidores e especialistas são capazes de descrever as propriedades sensoriais dos produtos com maior precisão. No entanto, em análises conduzidas com consumidores, geralmente são empregados apenas atributos sensoriais considerados "simples", não descrevendo as amostras

com a acurácia necessária (Worch et al., 2014). Em contraste, especialistas possuem um conhecimento mais aprofundado sobre o produto, bem como maior sensibilidade para detectar diferenças sutis entre as amostras (Lesschaeve, 2007; Nestrud & Lawless, 2008).

Portanto, dada a ampla possibilidade de interpretações entre os diferentes painéis e a complexidade das amostras em análise, este estudo busca compreender como consumidores experientes (não-inocentes), ou seja, aqueles familiarizados com o processo de produção de cachaça, percebem as semelhanças e diferenças quando ocorre variação no tempo de envelhecimento e na espécie de madeira empregada.

4.2. Material e Métodos

4.2.1. Amostras

A cachaça utilizada foi produzida na Destilaria Piloto do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo utilizando as safras dos anos de 2012 a 2014. Os colmos de cana-de-açúcar da variedade SP 81-3250, cultivada na ESALQ, foram esmagados em moenda e o caldo extraído conduzido a um decantador para a retirada das impurezas sólidas (bagacilho e terra). A concentração de sólidos solúveis do caldo decantado foi ajustada para 18°Brix, mediante diluição com água potável, em tanques de diluição de caldo. O caldo diluído foi encaminhado às dornas de fermentação, onde recebeu a inoculação de fermento selecionado da cepa CA-11 (LNF, Bento Gonçalves-RS), previamente reativado conforme as recomendações do fabricante. O caldo fermentado (vinho) foi destilado em alambique de dois corpos. Durante a destilação, ocorreu a separação das frações “cabeça” (2% do volume útil da caldeira), “coração” ou cachaça (destilado recuperado após a separação da fração “cabeça” e até 40% de etanol na fração à saída do condensador). Após a fabricação da cachaça, a fração coração do destilado foi acondicionada em um tonel de 50.000L de Amendoim (madeira considerada inerte) até atingir o volume mínimo necessário para preenchimento dos barris de madeiras tropicais.

Os barris foram adquiridos da Tanoaria Mezacasa (RS) e utilizados uma única vez para o envelhecimento de cachaça por 5 anos. Portanto, trata-se de barris de segundo uso, com e sem tosta interna. A tosta utilizada é classificada como média pois neste padrão, definido pela tanoaria, o barril é exposto ao calor gerado por resistência elétrica entre 180 e 200 ° C, pelo período de 40 a 60 minutos.

O experimento foi conduzido com dois barris para cada tratamento. As madeiras estudadas são Amburana (*Amburana cearensis*), Cabreúva (*Myroxylon peruiferum*) e Castanheira (*Bertholletia excelsa*).

Todos os barris possuem volume de 200 litros. Após o primeiro uso, foram esvaziados, previamente lavados e enchidos com água durante 24 horas antes do preenchimento com cachaça. O local de envelhecimento é mantido sob temperatura ambiente (22 ± 5 °C), umidade relativa de $55 \pm 10\%$ e protegido de vibrações.

As amostragens foram realizadas mensalmente durante o primeiro semestre de envelhecimento e semestralmente a partir deste período até completar 24 meses de envelhecimento. Todas as amostras foram armazenadas em frascos âmbar e mantidas refrigeradas até o momento de realização das análises.

Como complementação às análises físico-químicas, foram previstas avaliações sensoriais. Foram recolhidos volumes maiores de amostras para avaliação sensorial aos 06, 12 e 24 meses de envelhecimento. As amostras selecionadas para avaliação sensorial foram definidas de acordo com os resultados da Análise de Componentes Principais (ACP) das avaliações físico-químicas, selecionando amostras físico-quimicamente diferentes, com o objetivo de reduzir o número de amostras apresentadas aos provadores, evitando fadiga sensorial e aumentando a capacidade discriminativa das amostras.

Após amostragens periódicas de todos os barris, foi realizado um *blend* com as repetições dos tratamentos e as amostras foram padronizadas a 40% v/v. Os avaliadores receberam as 10 amostras simultaneamente, sendo 10 mililitros de cada em copos descartáveis codificados com números aleatórios de 3 dígitos. Foram utilizados copos pretos para que não houvesse influência da cor. A apresentação destas amostras foi balanceada segundo o Quadrado Latino de Williams (Wakeling & MacFie, 1995; Williams, 1949). Além disso, foi fornecida água mineral para limpeza do paladar entre as provas.

O projeto de análise sensorial foi aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa com Humanos da ESALQ/USP (CAAE: 44250121.4.0000.5395). O parecer está disponível no anexo A.

4.2.2. Painel

Uma equipe de 50 consumidores habituais de destilados envelhecidos foi selecionada para realizar os testes. O experimento foi conduzido em somente uma sessão de aplicação da metodologia FST, visto que nesta metodologia cada provador corresponde a uma repetição (O'SULLIVAN, 2017; VILLA, 2019).

O painel, composto por 68% de homens e 32% mulheres, entre 25 e 60 anos, declarou consumir cachaça com frequência, sendo que 10% consomem todos os dias, 34% uma vez por semana, 16% a cada quinze dias e 40% eventualmente (pelo menos 01 vez por mês). Com relação ao grau de escolaridade dos provadores, 8% possuíam ensino médio completo, 16% ensino superior incompleto, 34% ensino superior completo e 42% pós-graduação completa ou em andamento.

O critério de inclusão para participar das avaliações sensoriais foi consumir e apreciar destilados *premium*. Como critérios de exclusão foram considerados idade abaixo de 25 anos ou acima de 60 anos, peso menor que 50Kg, portadores de doenças crônicas, gravidez ou em estado de amamentação, uso de algum medicamento, pessoas que possuem alguma limitação no olfato ou paladar, pessoas que não apreciam destilados envelhecidos ou que consumam o produto em excesso.

Castro, Villa e Arcarde, (2021) mostram que o painel especialista apresenta maior discernimento e clareza ao caracterizar as amostras, enquanto o painel consumidor revela dificuldade em verbalizar sua opinião. Sendo assim, para o presente estudo, foram selecionados consumidores de amostras complexas como destilados envelhecidos, a utilização de um painel especialista revela informações mais proveitosas do ponto de vista qualitativo, porém é necessário trabalhar com um número maior de provadores ou repetições para aumentar a confiabilidade dos dados.

4.2.3. Metodologia

Os consumidores avaliaram as amostras seguindo a metodologia Free Sorting Task (Chollet, Valentin & Abdi, 2014). Esta metodologia consiste em duas etapas sendo a primeira o agrupamento das amostras em função das similaridades e diferenças. Foi estabelecido três grupos como mínimo, correspondentes com a quantidade de espécies de madeiras avaliadas. Após o agrupamento das amostras, foi conduzida a segunda etapa em que a equipe foi orientada a atribuir descritores sensoriais para cada grupo usando uma listagem pré-definida como sugestão, baseada em estudos anteriores sobre madeiras brasileiras e destilados envelhecidos (Silva, 2018) para auxiliar na verbalização. Além dos atributos apresentados na lista, os provadores poderiam utilizar outros termos, caso sentissem necessidade. Esta etapa de auxilia na análise de dados e na interpretação dos motivos dos grupos formados pelos consumidores (O'Sullivan, 2017).

Os atributos presentes na lista (Tabela 8) foram selecionados de acordo com o que a literatura traz para cada madeira utilizada e para destilados envelhecidos. A apresentação dos

atributos foi apresentada em ordem aleatória para cada provador. Os participantes foram instruídos da seguinte maneira: "Você está recebendo 10 amostras de cachaça envelhecida. Por favor, prove cada amostra na ordem em que estão apresentadas, da esquerda para a direita, e agrupe-as de acordo com suas similaridades e diferenças (amostras similares pertencem ao mesmo grupo e amostras diferentes pertencem a grupos distintos). Você deve agrupar as amostras em, no mínimo 03 grupos e, no máximo 10. Por fim, selecione algumas palavras para descrever os grupos formados".

Tabela 8. Lista de descritores sensoriais apresentada como sugestão aos provadores.

Descritores sensoriais
Ácido
Adocicado
Adstringente/tânico
Agressivo/pungente
Alcoólico
Amadeirado
Amargo
Aveludado
Baunilha
Caramelo
Castanhas
Cítrico
Defumado
Especiarias
Floral
Frutado
Herbáceo
Medicinal
Picante
Resinoso
Retrogosto persistente

O objetivo da metodologia utilizada se resume em identificar as semelhanças entre as diferentes espécies de madeira estudadas e compreender como os consumidores formam categorias quando há alterações nas espécies e nos tempos de envelhecimento.

4.2.4. Análise dos dados e tratamento estatístico

Os dados de análises físico-químicas foram submetidos à técnica multivariada de Análise de Componentes Principais (ACP) ou PCA (do inglês *Principal Component Analysis*) para selecionar

quais tratamentos seriam avaliados sensorialmente. A Análise de Componentes Principais é uma técnica de avaliação de interdependência, ou seja, estuda as relações de um conjunto de variáveis entre si (Kendall, 1950).

Foi gerada a matriz do agrupamento dos produtos considerando a resposta de todos os consumidores. Em seguida, os agrupamentos do método FST foram analisados através do método estatístico multibloco DISTATIS, obtendo-se a representação das amostras em consenso com todos os consumidores. Ao redor de cada tratamento, foram plotadas elipses de confiança por *bootstrapping* paramétrico com 1000 interações (Dehlholm, Brockhoff, & Bredie, 2012). Além disso, os consumidores foram distribuídos no espaço perceptivo com base em seu coeficiente de RV. As palavras atribuídas pelos provadores para cada grupo geraram uma tabela de contingência que foi processada por meio de análise de correspondência (CA). Todas as análises foram feitas com o software R.

Os atributos foram representados no espaço amostral através da projeção baricêntrica. Seguindo o que se recomenda em Symoneaux, Galmarini, & Mehinagic (2012), foram considerados para a análise, somente os atributos que aparecem nas descrições de pelo menos 3% dos provadores.

4.3. Resultados e Discussão

4.3.1. Definição das amostras por Análise de Componentes Principais (ACP)

Com o objetivo de definir quais variáveis seriam estudadas nas avaliações sensoriais, os valores médios dos dados físico-químicos obtidos até 12 meses de envelhecimento, que apresentaram diferença significativa entre os tratamentos, foram submetidos a uma Análise de Componentes Principais (ACP) (Naes, Brockhoff & Tomic, 2010).

Foram escolhidas as 5 primeiras dimensões da ACP que correspondiam a 92,69% da variância explicada (Tabela 9). Os fatores que mais contribuíram para a dimensão 1 foram os relacionados à composição volátil da bebida. Para a dimensão 2, os fatores intensidade de cor e concentração de glicerol apresentaram 26,6 e 28,7%, respectivamente, representando mais de 50% da porcentagem de contribuição.

Tabela 9. Porcentagem de contribuição das variáveis estudadas nas cinco primeiras dimensões (F1, F2, F3, F4 e F5).

Variáveis estudadas	F1	F2	F3	F4	F5
% alcoólica (v/v)	9,023	4,283	0,066	1,210	0,000
Acetaldeído	10,191	0,001	5,202	0,065	0,015
Acetato de Etila	10,761	0,548	0,855	0,475	0,640
Metanol	8,878	2,762	5,477	0,022	2,893
2-Butanol	9,722	0,175	0,000	2,309	7,480
1-propanol	4,909	0,221	8,366	31,433	0,539
Iso-Butanol	4,163	0,222	0,005	27,636	13,764
1-Butanol	0,409	14,863	9,787	0,055	27,229
Iso Amílico	9,582	0,136	5,001	0,354	0,002
Ácido Acético	7,572	0,074	9,753	0,229	13,755
Furfural	1,395	18,735	12,705	0,000	8,022
Alcoois Superiores	9,053	0,001	7,728	5,741	0,037
Congêneres totais	10,866	0,045	1,728	3,316	0,003
Intensidade de cor	1,640	26,615	8,428	0,175	2,342
Glicerol	0,347	28,722	9,059	3,140	1,587
Fenólicos totais	1,489	2,597	15,838	23,839	21,692

As dimensões 1 e 2 corresponderam a 68,66% da variância explicada (Figura 58). Foi possível perceber a distribuição das amostras ao longo do espaço de acordo com o tempo de envelhecimento, espécie de madeira e tosta. Destaca-se ao longo da dimensão 01 uma distribuição das amostras de acordo com o tempo de envelhecimento, porém, não há diferenciação clara quanto à presença ou ausência de tosta. Sendo assim, considera-se que as variáveis estudadas possuem diferenças significativas que poderiam ser mais bem explicadas nas próximas amostragens e na avaliação sensorial.

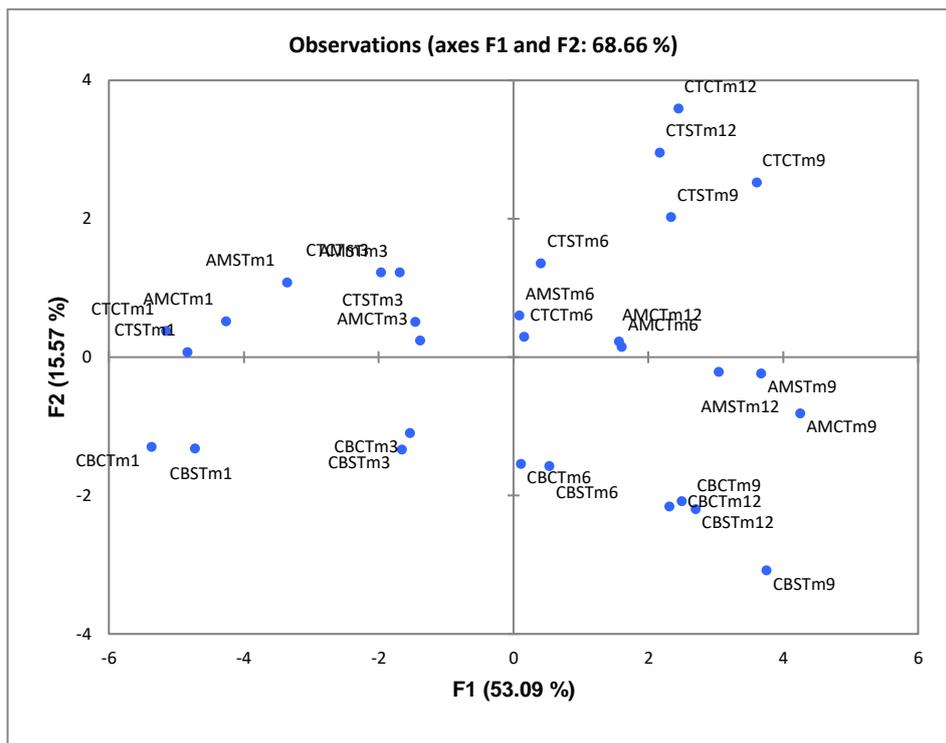


Figura 58. Análise de Componentes Principais dos dados de análise físico-químicas das amostras de cachaça envelhecida em barris de diferentes espécies de madeiras brasileiras com e sem tosta interna.

Legenda: AMSTm1 = Amburana sem tosta, mês 1; AMSTm6 = Amburana sem tosta, mês 6; AMSTm9 = Amburana sem tosta, mês 9; AMSTm12 = Amburana sem tosta, mês 12; AMCTm1 = Amburana com tosta, mês 1; AMCTm6 = Amburana com tosta, mês 6; AMCTm9 = Amburana com tosta, mês 9; AMCTm12 = Amburana com tosta, mês 12;

CBSTm1 = Cabreúva sem tosta, mês 1; CBSTm6 = Cabreúva sem tosta, mês 6; CBSTm9 = Cabreúva sem tosta, mês 9; CBSTm12 = Cabreúva sem tosta, mês 12; CBCTm1 = Cabreúva com tosta, mês 1; CBCTm6 = Cabreúva com tosta, mês 6; CBCTm9 = Cabreúva com tosta, mês 9; CBCTm12 = Cabreúva com tosta, mês 12; CTSTm1 = Castanheira sem tosta, mês 1; CTSTm6 = Castanheira sem tosta, mês 6; CTSTm9 = Castanheira sem tosta, mês 9; CTSTm12 = Castanheira sem tosta, mês 12; CTCTm1 = Castanheira com tosta, mês 1; CTCTm6 = Castanheira com tosta, mês 6; CTCTm9 = Castanheira com tosta, mês 9; CTCTm12 = Castanheira com tosta, mês 12.

Visto que não foram observadas diferenças significativas entre tratamentos com e sem tosta, optou-se por avaliar sensorialmente apenas as cachaças envelhecidas em tonéis sem tosta interna, totalizando 10 tratamentos, incluindo a amostra de cachaça sem envelhecimento (armazenada em madeira de amendoim, considerada inerte) (Tabela 10).

Tabela 10. Amostras selecionadas para avaliação sensorial.

Tratamento	Tempo de envelhecimento (meses)	Amostra
Sem envelhecimento	0	972
	6	869
Amburana	12	529
	24	147
Cabreúva	6	698
	12	364
Castanheira	24	965
	6	436
	12	351
	24	213

4.3.2. Free sorting task

A figura 59 traz a representação do mapa sensorial das amostras de cachaça e dos consumidores. O mapa de amostras de cachaça avaliadas sensorialmente evidencia clara separação entre as espécies de madeiras tropicais estudadas. Porém, observando o posicionamento das amostras com diferentes tempos de envelhecimento, o painel não encontrou diferenças significativas. A representação dos consumidores revelou esperada heterogeneidade, que pode ser atribuída à variabilidade interindividual entre os participantes. Essa diversidade de respostas indica que diferentes indivíduos têm percepções e preferências distintas, resultando em agrupamentos variados das amostras.

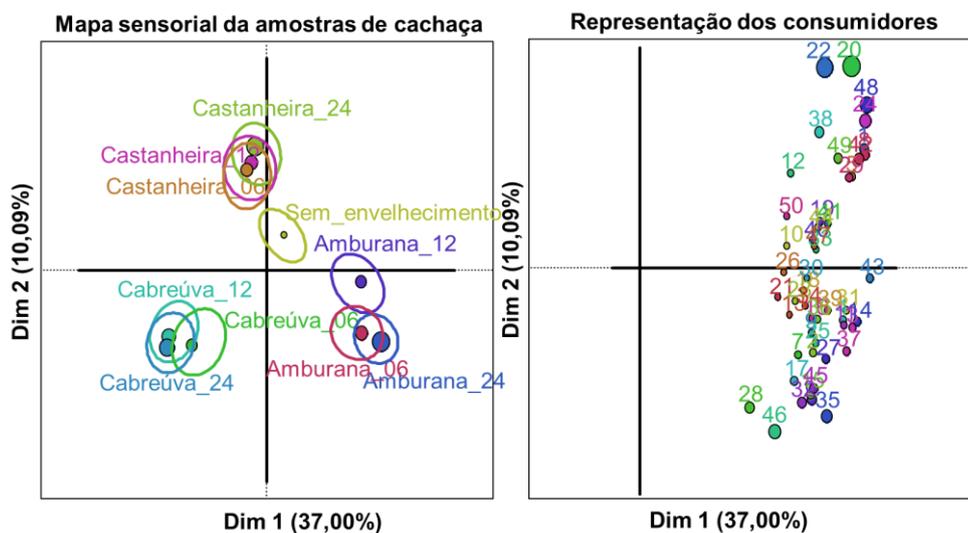


Figura 59. Representação das amostras de cachaça envelhecida em barris de diferentes espécies de madeiras brasileiras sem tosta interna e dos consumidores baseada na aplicação do método DISTATIS aos dados obtidos.

Para elucidar o posicionamento das amostras no mapa DISTATIS, a figura 60 apresenta a análise de descritores por meio da análise de correspondência. O resultado revelou que as duas primeiras dimensões explicaram conjuntamente 77,68% da variabilidade dos dados.

A distribuição das amostras nas dimensões 1 e 2 é explicada principalmente pela espécie de madeira, enquanto o tempo parece não ter influenciado significativamente o agrupamento das amostras pelo painel. Apenas para a espécie de Amburana, é possível observar o posicionamento ao longo da dimensão 01 de acordo com o tempo de envelhecimento em que foi submetida.

As amostras de castanheira foram posicionadas do lado positivo da primeira dimensão e foram descritas como “alcoólico”, “retrogosto persistente”, “floral”, “especiarias”, “picante”, “frutado”, “resinoso” e “defumado”. Chatonnet & Dubourdieu (1998), atribuem as características sensoriais de “pimentas”, “especiarias”, “baunilha”, “cereja”, “amêndoas” e “floral” à esterificação dos ácidos formados pela via de degradação da lignina no processo de envelhecimento. Além disso, a castanheira destaca-se pela elevada concentração de furfural aos 24 meses de envelhecimento, podendo evidenciar características defumadas. A descrição condiz com a análise físico-química, em que castanheira se destaca com elevados teores de aldeídos hidroxicinâmicos (coniferaldeído e sinapaldeído), ao final do período de envelhecimento. Estes compostos possuem notas aromáticas associadas a “fumaça”, “especiarias” e “fenólico” (Chatonnet & Dubourdieu, 1998).

As amostras de Cabreúva encontram-se do lado positivo da segunda dimensão enquanto Amburana está posicionada do lado negativo. As amostras de Cabreúva foram caracterizadas como “neutro”, “agressivo/pungente”, “adstringente/tânico”, “amargo” e “medicinal”. Leão (2006) descreve a madeira desta espécie com aroma característico balsâmico e agradável e sabor levemente adstringente. Entretanto, a madeira de amburana é descrita como “amadeirado”, “baunilha”, “caramelo”, “castanhas”, “adocicado” e “cítrico”.

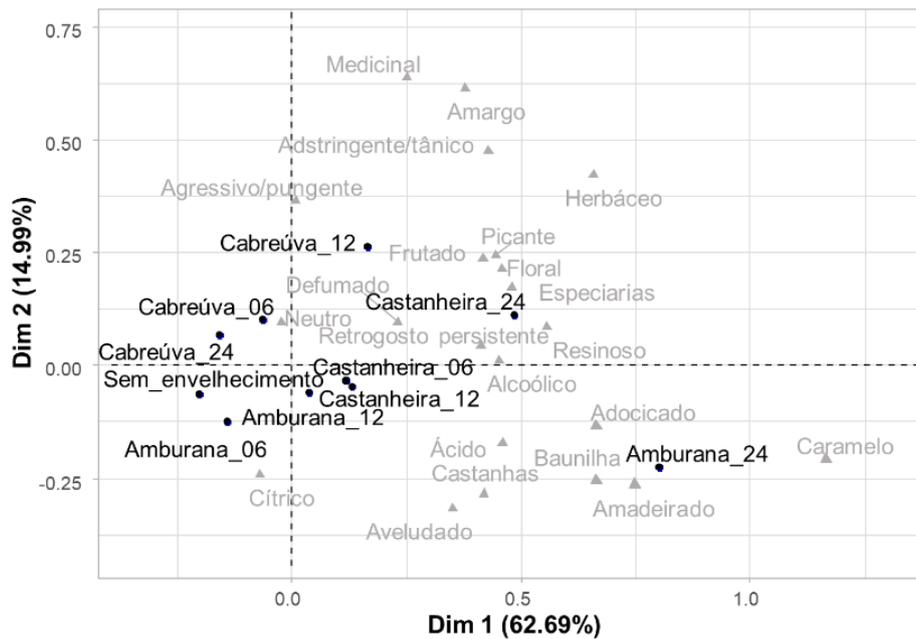


Figura 60. Descrição sensorial por Análise de Correspondência das amostras de cachaça envelhecida em barris de diferentes espécies de madeiras brasileiras sem tosta interna.

4.3.3. Análise de correspondência (CA) e correlação

A figura 61 mostra a porcentagem de contribuição dos atributos utilizados para descrever os tratamentos. Observou-se maior utilização dos termos “Amadeirado”, “adocicado” e “alcoólico”. Por outro lado, os termos “neutro”, “cítrico” e “caramelo” foram os menos utilizados.

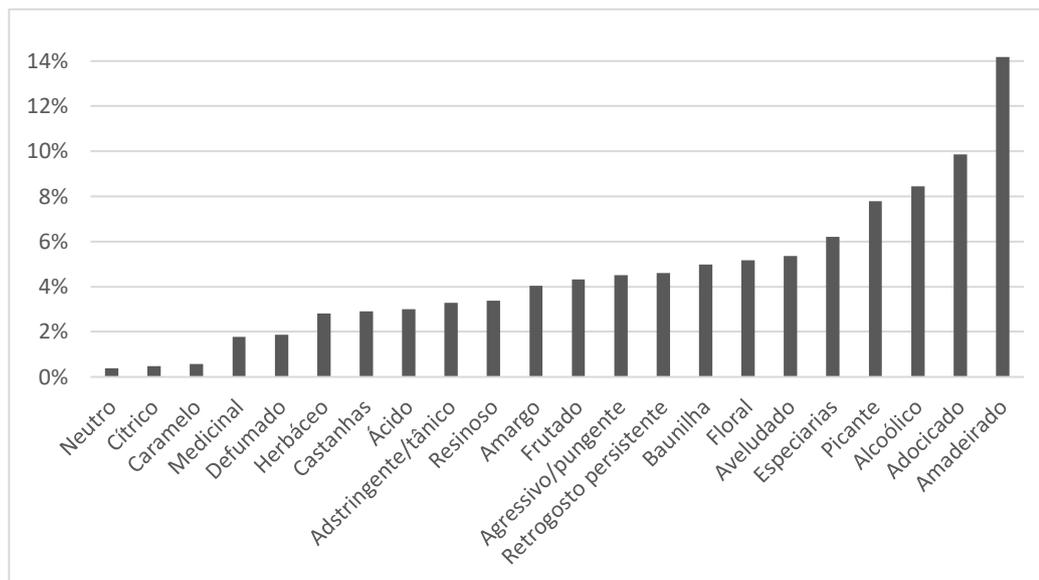


Figura 61. Porcentagem de contribuição acumulada das variáveis de acordo com as dimensões estudadas.

As primeiras 3 dimensões explicam 78,49% da variabilidade dos dados. A figura 62 representa a contribuição de cada atributo dentro das dimensões. Os atributos adstringente/tânico, amargo, aveludado, castanhas e picante possuem elevada contribuição na primeira dimensão (>50%). Para a segunda dimensão, destaca-se os atributos ácido, medicinal e neutro. E na terceira dimensão, os atributos alcoólico, amadeirado, caramelo e defumado foram os que mais contribuíram.

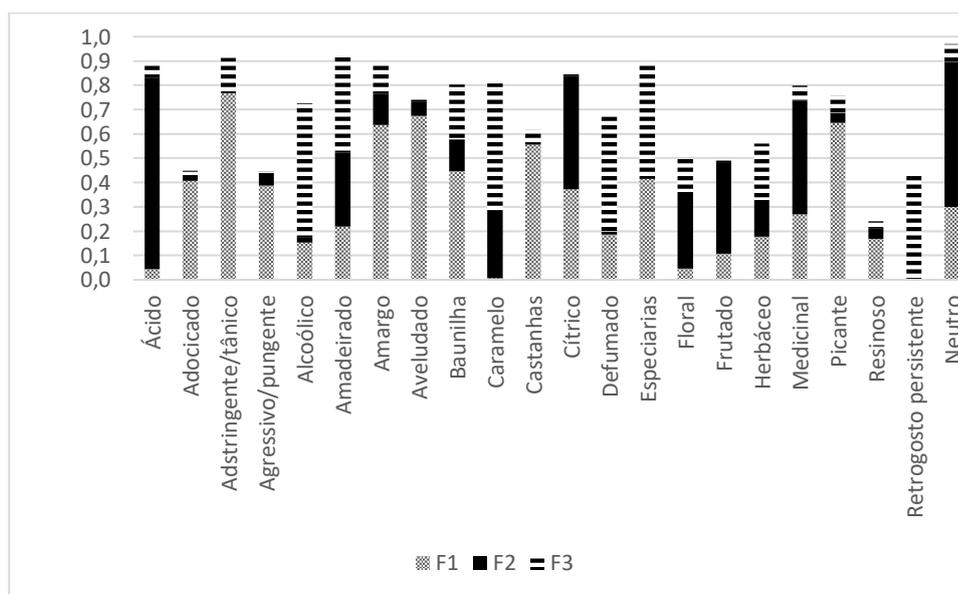


Figura 62. Cos² das variáveis de acordo com as dimensões 1 e 2 (a), 1 e 3 (b) e 2 e 3 (c) para todos os atributos citados;

A análise da matriz de correlação de Spearman (Tabela 11) demonstra a correlação entre todas as variáveis estudadas (análises físico-químicas e sensoriais). Assim, a tabela permite a interpretação do comportamento de uma variável em relação à outra. Valores em negrito são diferentes de zero com nível de significância de 5%. Quanto mais próximo de 1, maior é a probabilidade de encontrar as variáveis correspondentes em uma mesma amostra. Dummies (2019) sugere que $r=0,3$ corresponde a uma correlação fraca, enquanto 0,5 a uma correlação moderada e valores maiores que 0,7 remetem a uma correlação forte.

Comparando as avaliações físico-químicas com os atributos sensoriais, destacam-se as elevadas correlações ($>0,7$) para a variável ácido siríngico e os atributos picante e amargo, bem como o sinapaldeído com os atributos amadeirado e amargo com ácido gálico e ácido siríngico. Para o atributo amadeirado possui elevada correlação com os compostos ácido vanílico, sinapaldeído e fenólicos totais.

A vanilina se destaca como o aldeído fenólico mais influente no aroma de destilados, devido ao seu baixo limiar de detecção sensorial (320 $\mu\text{g/L}$), conferindo notas agradáveis de baunilha (Boidron et al., 1988). Contraditariamente, o composto vanilina está altamente correlacionado com os atributos agressivo e pungente, porém, pode ser explicado devido ao fato de que as amostras com elevado teor de vanilina também foram descritas como defumadas, o que pode encobrir sensorialmente o dulçor (abaunilhado) da amostra.

Além disso, também pode-se observar os atributos picância altamente correlacionados com outros atributos como amargo e adstringente/tânico. Isso pode evidenciar certa dificuldade do painel consumidor em diferenciar as sensações em boca. Por outro lado, as variáveis baunilha e caramelo também possuem elevada correlação (0,709).

Tabela 11. Matriz de correlação de Spearman.

Variáveis	acido_galico	5-hmf	Furfural	acido-vanilico	acido-siringico	vanilina	siringaldeido	coniferaldeido	sinapaldeido	glicerol	fenólicos-totais	Cor	Ácido	Adocicado	Adstringente/tânico	Agressivo/pungente	Alcoólico	Amadeirado	Amargo	Aveludado	Baunilha	Caramelo	Castanhas	Cítrico	Defumado	Especiarias	Floral	Frutado	Herbáceo	Medicinal	Picante	Resinoso	Retrogosto persistente	Neutro		
acido_galico	1	0,420	0,355	-0,256	0,705	0,401	-0,163	0,298	-0,373	-0,245	-0,156	0,561	-0,282	-0,442	0,931	0,554	-0,044	-0,472	0,946	-0,775	-0,592	0,000	-0,833	-0,535	0,292	0,573	0,551	0,605	0,287	0,562	0,858	0,293	0,291	-0,359		
5-hmf	0,420	1	0,254	0,036	0,220	-0,439	-0,055	-0,105	-0,171	0,500	0,061	0,232	-0,211	0,374	0,351	-0,384	-0,093	0,006	0,314	-0,543	0,096	0,087	-0,486	-0,551	-0,376	0,118	0,314	0,025	0,133	0,163	0,257	0,013	-0,065	-0,291		
Furfural	0,355	0,254	1	-0,451	0,445	-0,098	-0,640	0,191	-0,572	0,193	-0,512	-0,376	0,396	-0,169	0,355	-0,168	0,697	-0,190	0,274	-0,440	0,130	0,525	-0,200	-0,505	-0,428	-0,301	0,123	0,135	-0,643	-0,414	0,343	-0,502	0,460	-0,234		
acido-vanilico	-0,256	0,036	-0,451	1	-0,079	0,146	0,891	0,362	0,742	0,596	0,903	0,498	0,094	0,193	-0,191	-0,043	-0,628	0,762	-0,328	0,252	-0,198	-0,522	0,230	-0,156	0,464	0,500	-0,264	-0,237	0,315	-0,123	-0,100	0,391	-0,422	-0,522		
acido-siringico	0,705	0,220	0,445	-0,079	1	0,336	-0,159	0,617	-0,150	0,037	0,104	0,459	-0,092	-0,506	0,528	0,304	0,022	-0,175	0,748	-0,690	-0,460	-0,044	-0,325	-0,344	0,166	0,460	0,179	0,295	0,264	0,153	0,661	0,076	-0,238	-0,467		
vanilina	0,401	-0,439	-0,098	0,146	0,336	1	0,353	0,437	0,265	-0,415	0,146	0,424	0,101	-0,536	0,497	0,799	-0,241	0,104	0,382	-0,259	-0,517	-0,087	-0,256	-0,187	0,800	0,551	0,043	0,506	0,393	0,241	0,590	0,640	0,153	-0,466		
siringaldeido	-0,163	-0,055	-0,640	0,891	-0,159	0,353	1	0,215	0,821	0,310	0,891	0,620	0,094	0,068	-0,127	0,265	-0,726	0,683	-0,273	0,123	-0,241	-0,435	0,093	-0,156	0,699	0,642	-0,264	-0,181	0,519	0,110	0,031	0,644	-0,337	-0,522		
coniferaldeido	0,298	-0,105	0,191	0,362	0,617	0,437	0,215	1	-0,068	0,154	0,337	0,363	0,019	-0,094	0,290	0,244	0,137	0,253	0,357	-0,305	-0,525	-0,441	0,195	-0,061	0,354	0,450	0,360	0,410	0,263	-0,131	0,570	0,205	-0,177	-0,411		
sinapaldeido	-0,373	-0,171	-0,572	0,742	-0,150	0,265	0,821	-0,068	1	0,317	0,802	0,387	0,202	-0,106	-0,379	0,081	-0,772	0,706	-0,450	0,259	0,034	-0,175	0,193	-0,108	0,497	0,372	-0,711	-0,456	0,365	-0,039	-0,292	0,418	-0,534	-0,466		
glicerol	-0,245	0,500	0,193	0,596	0,037	-0,415	0,310	0,154	0,317	1	0,474	-0,018	0,407	0,474	-0,236	-0,613	-0,099	0,587	-0,339	-0,019	0,387	0,087	0,187	-0,351	-0,300	-0,062	-0,308	-0,538	-0,195	-0,592	-0,157	-0,063	-0,299	-0,524		
fenólicos-totais	-0,156	0,061	-0,512	0,903	0,104	0,146	0,891	0,337	0,802	0,474	1	0,669	0,019	-0,006	-0,242	0,093	-0,702	0,689	-0,229	0,068	-0,272	-0,522	0,205	-0,156	0,540	0,648	-0,337	-0,312	0,500	0,058	-0,038	0,391	-0,616	-0,522		
Cor	0,561	0,232	-0,376	0,498	0,459	0,424	0,620	0,363	0,387	-0,018	0,669	1	-0,395	-0,380	0,446	0,579	-0,716	0,089	0,497	-0,349	-0,756	-0,567	-0,455	-0,343	0,736	0,975	0,172	0,250	0,706	0,670	0,486	0,551	-0,286	-0,466		
Ácido	-0,282	-0,211	0,396	0,094	-0,092	0,101	0,094	0,019	0,202	0,407	0,019	-0,395	1	0,013	-0,238	-0,045	0,339	0,364	-0,431	-0,067	0,539	0,678	0,232	-0,274	-0,026	-0,266	-0,548	-0,521	-0,519	-0,782	0,016	0,007	0,263	-0,482		
Adocicado	-0,442	0,374	-0,169	0,193	-0,506	-0,536	0,068	-0,094	-0,106	0,474	-0,006	-0,380	0,013	1	-0,326	-0,703	0,189	0,294	-0,400	0,158	0,557	0,000	0,363	0,266	-0,534	-0,449	0,233	-0,166	0,006	-0,379	-0,269	0,052	-0,120	0,178		
Adstringente/tân	0,931	0,351	0,355	-0,191	0,528	0,497	-0,127	0,290	-0,379	-0,236	-0,242	0,446	-0,238	-0,326	1	0,521	-0,026	-0,397	0,870	-0,629	-0,563	0,000	-0,841	-0,544	0,307	0,486	0,605	0,726	0,191	0,476	0,830	0,358	0,473	-0,365		
Agressivo/punge	0,554	-0,384	-0,168	-0,043	0,304	0,799	0,265	0,244	0,081	-0,613	0,093	0,579	-0,045	-0,703	0,521	1	-0,245	-0,273	0,498	-0,295	-0,667	-0,133	-0,443	-0,123	0,544	0,689	0,689	0,153	0,358	0,549	0,602	0,521	0,294	-0,236		
Alcoólico	-0,044	-0,093	0,697	-0,628	0,022	-0,241	-0,726	0,137	-0,772	-0,099	-0,702	-0,716	0,339	0,189	-0,026	-0,245	1	-0,279	-0,013	-0,159	0,332	0,442	0,271	0,123	-0,558	-0,627	0,305	0,133	-0,602	-0,504	0,121	-0,519	0,464	0,295		
Amadeirado	-0,472	0,006	-0,190	0,762	-0,175	0,104	0,683	0,253	0,706	0,587	0,689	0,089	0,364	0,294	-0,397	-0,273	-0,279	1	-0,586	0,152	0,162	-0,175	0,481	-0,235	0,198	0,130	-0,420	-0,263	0,130	-0,428	-0,182	0,178	-0,385	-0,525		
Amargo	0,946	0,314	0,274	-0,328	0,748	0,382	-0,273	0,357	-0,450	-0,339	-0,229	0,497	-0,431	-0,400	0,870	0,498	-0,013	-0,586	1	-0,689	-0,593	-0,089	-0,717	-0,265	0,208	0,479	0,614	0,653	0,369	0,570	0,789	0,277	0,146	-0,178		
Aveludado	-0,775	-0,543	-0,440	0,252	-0,690	-0,087	-0,435	-0,441	-0,175	0,087	-0,522	-0,567	0,678	0,000	0,000	-0,133	0,442	-0,175	-0,089	-0,309	0,176	-0,248	0,603	1	-0,178	-0,248	-0,411	-0,532	-0,352	-0,358	-0,488	-0,466	0,045	-0,091	0,373	-0,167
Baunilha	-0,592	0,096	0,130	-0,198	-0,460	-0,517	-0,241	-0,525	0,034	0,387	-0,272	-0,756	0,539	0,557	-0,563	-0,667	0,332	0,162	-0,593	0,154	1	0,709	0,354	0,176	-0,686	-0,799	-0,456	-0,651	-0,412	-0,681	-0,494	-0,199	-0,046	0,118		
Caramelo	0,000	0,087	0,525	-0,522	-0,044	-0,087	-0,435	-0,441	-0,175	0,087	-0,522	-0,567	0,678	0,000	0,000	-0,133	0,442	-0,175	-0,089	-0,309	0,176	-0,248	0,603	1	-0,178	-0,248	-0,411	-0,532	-0,352	-0,358	-0,488	-0,466	0,045	-0,091	0,373	-0,167
Castanhas	-0,833	-0,486	-0,200	0,230	-0,325	-0,256	0,093	0,195	0,193	0,187	0,205	-0,455	0,232	0,363	-0,841	-0,443	0,271	0,481	-0,717	0,530	0,354	-0,178	1	0,603	-0,222	-0,430	-0,308	-0,371	-0,139	-0,592	-0,558	-0,311	-0,426	0,297		
Cítrico	-0,535	-0,551	-0,505	-0,156	-0,344	-0,187	-0,156	-0,061	-0,108	-0,351	-0,156	-0,343	-0,274	0,266	-0,544	-0,154	0,123	-0,235	-0,265	0,553	0,176	-0,248	0,603	1	-0,186	-0,397	0,035	-0,111	0,132	-0,056	-0,482	-0,072	-0,324	0,745		
Defumado	0,292	-0,376	-0,428	0,464	0,166	0,800	0,699	0,354	0,497	-0,300	0,540	0,736	-0,026	-0,534	0,307	0,689	-0,558	0,198	0,208	-0,071	-0,686	-0,411	-0,222	-0,186	1	0,835	-0,035	0,268	0,495	0,446	0,413	0,636	0,020	-0,426		
Especiarias	0,573	0,118	-0,301	0,500	0,460	0,551	0,642	0,450	0,372	-0,062	0,648	0,975	-0,266	-0,449	0,486	0,689	-0,627	0,130	0,479	-0,364	-0,799	-0,532	-0,430	-0,397	0,835	1	0,175	0,305	0,632	0,605	0,570	0,566	-0,155	-0,532		
Floral	0,551	0,314	0,123	-0,264	0,179	0,043	-0,264	0,360	-0,711	-0,308	-0,337	0,172	-0,548	0,233	0,605	0,153	0,305	-0,420	0,614	-0,355	-0,456	-0,358	-0,308	0,035	-0,035	0,175	1	0,789	0,241	0,424	0,554	0,109	0,628	0,235		
Frutado	0,605	0,025	0,135	-0,237	0,295	0,506	-0,181	0,410	-0,456	-0,538	-0,312	0,250	-0,521	-0,166	0,726	0,413	0,133	-0,263	0,653	-0,316	-0,651	-0,352	-0,371	-0,111	0,268	0,305	0,789	1	0,302	0,507	0,605	0,195	0,340	0,060		
Herbáceo	0,287	0,133	-0,643	0,315	0,264	0,393	0,519	0,263	0,365	-0,195	0,500	0,706	-0,519	0,006	0,191	0,358	-0,602	0,130	0,369	-0,320	-0,412	-0,488	-0,139	0,132	0,495	0,632	0,241	0,302	1	0,598	0,344	0,720	-0,565	-0,177		
Medicinal	0,562	0,163	-0,414	-0,123	0,153	0,241	0,110	-0,131	-0,039	-0,592	0,058	0,670	-0,782	-0,379	0,476	0,549	-0,504	-0,428	0,570	-0,198	-0,681	-0,466	-0,592	-0,056	0,446	0,605	0,424	0,507	0,598	1	0,284	0,291	-0,007	0,186		
Picante	0,858	0,257	0,343	-0,100	0,661	0,590	0,031	0,570	-0,292	-0,157	-0,038	0,486	0,016	-0,269	0,830	0,602	0,121	-0,182	0,789	-0,845	-0,494	0,045	-0,558	-0,482	0,413	0,570	0,554									

4.4. Considerações finais

A análise de FST aplicada foi capaz de fornecer informações relevantes sobre os tratamentos estudados como a não diferenciação das amostras ao longo do tempo de envelhecimento em barris reutilizados. O tempo de envelhecimento não foi capaz de influenciar na diferenciação das amostras, considerando-se apenas a espécie da madeira utilizada para conduzir o processo. A amostra sem envelhecimento se diferencia dos demais tratamentos.

O painel apresentou coerência com relação ao levantamento de atributos para cada espécie de madeira. Nas amostras de castanheira foi percebido atributos que remetem ao processo de esterificação, como floral, especiarias e frutado, além da presença de atributos que remetem ao processo de degradação da hemicelulose. Notas medicinais foram percebidas em amostras envelhecidas em Cabreúva e notas amadeiradas e adocicadas em amostras de Amburana.

Referências

- ALBERT, A.; VARELA, P.; SALVADOR, A.; HOUGH, G.; FISZMAN, S. Overcoming the issues in the sensory description of hot served food with a complex texture. Application of QDA, flash profiling and projective mapping using panels with different degrees of training. **Food Quality and Preference** v. 22, p. 463-473. 2011.
- BALLESTER, J., PATRIS, B., SYMONEAUX, R., VALENTIN, D., 2008. Conceptual vs. perceptual wine spaces: does expertise matter? **Food Qual. Prefer.** 19 (3), 267–276. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2007.08.001>.
- BARCENAS, P.; PEREZ-ELORTONDO, F. J.; ALBISU, M. Projective mapping in sensory analysis of ewes milk cheeses: A study on consumer and trained panel performance. **Food Research International**, v. 37, p. 723–729. 2004.
- BOIDRON, J.N.; CHATONNET, P.; PONS, M. Effects of wood on aroma compounds of wine. **Conn. Vigne Vin**, v.22, p.275-294, 1988.
- CASTRO, M. C., VILLA, E. S., ALCARDE, A. R. **Napping-UFP as a tool to compare cachaça of different toasts and aging times between experts and consumers**. In: 7th Worldwide Distilled Spirits Conference, 2021, Edinburgh. Anais, 2021.
- Chollet, S., Lelièvre, M., Abdi, H., and Valentin, D. 2011. Sort and beer: Everything you wanted to know about the sorting task but did not dare to ask. **Food Quality and Preference** 22: 507–520.

- DEHLHOLM, C.; BROCKHOFF, P. B.; BREDIE, W. L. P. Confidence ellipses: A variation based on parametric bootstrapping applicable on Multiple Factor Analysis results for rapid graphical evaluation. **Food Quality and Preference**, v. 26, n. 2, p. 278–280. 2012
- Dummies. (2019). How to Interpret a Correlation Coefficient r . For Dummies.
- GAWEL, R., ILAND, P. G., & FRANCIS, I. L. (2001). Characterizing the astringency of red wine: a case study. **Food Quality and Preference**, 12(1), 83–94. doi:10.1016/s0950-3293(00)00033-1
- Hempel, A., O’Sullivan, M.G., Papkovsky, D., Kerry, J.P., 2013a. Use of optical oxygen sensors to monitor residual oxygen in pre- and post-pasteurised bottled beer and its effect on sensory attributes and product acceptability during simulated commercial storage. **LWT-Food Science and Technology** 50, 226-231.
- KENDALL, M.: Part I: Factor Analysis as a Statistical Technique. **Journal of the Royal Statistical Society**. Series B (Methodological), v. 12, n. 1, p. 60–73. 1950.
- LEE, M.; PATERSON, A.; PIGGOTT, J. R.; J. Inst. Brew, 107, 5. **RV coefficient Applied Statistics**, v. 25, p. 257-265. 2001.
- LELIÈVRE, M., CHOLLET, S., ABDI, H. AND VALENTIN, D. (2008). What is the validity of the sorting task for describing beers? A study using trained and untrained assessors. **Food Quality and Preference**, 19 , 697 – 703.
- LESSCHAEVE, I. Sensory evaluation of wine and commercial realities: Review of current practices and perspectives. **American Journal of Enology and Viticulture**. v. 58, p. 252-258. 2007.
- LOUW, L. Sensory Analysis of brandy: **The application of rapid profiling methodologies**. Dissertation. Agricultural Sciences. Stellenbosch University. 131 p. 2014.
- MOSEDALE, J. R. Effects of oak wood on the maturation of alcoholic beverages with particular reference to whisky. **Forestry An International Journal of Forest Research**, v. 68, p.203. 1995.
- NAES, T., BROCKHOFF, P. B., & TONIC, O. **Principal Component Analysis**. In: Statistics for Sensory and Consumer Science (pp.209-225). John Wiley & Sons, Ltd. 2010.
- NESTRUD, M.A.; LAWLESS, H.T. Perceptual mapping of citrus juices using projective mapping and profiling data from culinary professionals and consumers. **Food Quality and Preference**, 19, 431-438. 2008.
- O’SULLIVAN, M. Handbook for sensory and consumer-driven new product development: Innovative technologies for the food and beverage industry. Woodhead Publishing Series in **Food Science, Technology and Nutrition**. p. 66. 2017.

- O'SULLIVAN, M. Handbook for sensory and consumer-driven new product development: Innovative technologies for the food and beverage industry. Woodhead Publishing Series in **Food Science, Technology and Nutrition**. p. 66. 2017.
- RISVIK, E.; MCEWAN, J.A.; COLWILL, J.S.; ROGERS, R.; LYON, D.H. Projective mapping: a tool for sensory analysis and consumer research. **Food Quality and Preference**, v. 5, p. 263-269. 1994.
- SYMONEAUX, R., GALMARINI, M.V., & MEHINAGIC, E. Comment analysis of consumer's likes and dislikes as an alternative tool to preference mapping. A case study on apples. **Food Quality and Preference**, v. 24, p.59–66. 2012.
- VILLA, E. M. S. **Use of sensory analysis and social media for product development driven by consumers: a case study for smoked bacon**. Tese de doutorado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba. 210 p. 2019.
- WAKELING, I., & MacFIE, H. J. H. Designing consumer trials balanced for first and higher orders of carry-over effect when only a subset of k samples from t may be tested. **Food Quality and Preference**, v. 6, n. 4, p. 299-308. 1995.
- WILLIAMS, E.J. Experimental designs for the estimation of residual effects of treatments. **Australian Journal Scientific Research**. Ser. A. v.2, p.149-168. 1949.
- WORCH, T.; CRINE, A.; GRUEL, A.; LÊ, S. Analysis and validation of the ideal profile method: application to a skin cream study. **Food Quality and Preference** v.32, p.132-144. 2014.

5. CONCLUSÕES

A metodologia desenvolvida demonstrou eficácia na análise de madeiras tropicais, destacando o ácido gálico como o composto de maior concentração em todos os tratamentos examinados. A associação do tempo de envelhecimento como um indicador de qualidade em destilados não necessariamente reflete a composição química e a experiência sensorial do produto. Como este trabalho evidenciou, a variável da espécie de madeira possui impacto mais relevante do que o tempo de envelhecimento na diferenciação das amostras de cachaça envelhecida, tanto nos aspectos físico-químicos quanto nos sensoriais.

As metodologias analíticas (cromatográficas e sensoriais) empregadas neste estudo revelaram que a intensidade da tosta em barris de madeiras tropicais de reuso não resulta em alterações no perfil químico e sensorial do produto. Sendo assim, pode-se inferir que a tosta interna do barril não desempenha papel relevante para as madeiras tropicais, uma vez que confere atributos distintos à cachaça envelhecida, sem ocasionar mudanças de grande impacto no destilado avaliado por 2 anos de envelhecimento.

APÊNDICES

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

Termo de Consentimento Livre e Esclarecido

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

Título da pesquisa: Caracterização química e sensorial do grau de maturação de cachaça envelhecida em tonéis de madeiras brasileiras: A determinação do grau de maturação do destilado é influenciada por diversos fatores, nos quais se destacam em importância: a espécie de madeira usada na fabricação do barril, a aplicação ou o grau de queima interna da madeira, o número de usos do barril e o tempo de envelhecimento. A razão para a realização da pesquisa é a pretensão de identificar os perfis químicos e sensoriais de cachaças produzidas a partir de cachaças envelhecidas por até 24 meses em barris de diferentes espécies de madeiras brasileiras.

Objetivos da pesquisa: . O objetivo desse estudo é caracterizar o processo de envelhecimento de cachaça analisando o mecanismo de degradação da lignina durante a maturação da bebida em tonéis de madeiras, visando estabelecer a relação entre a idade do destilado e os compostos fenólicos extraídos da madeira.

Procedimentos que serão utilizados: Serão oferecidas 09 amostras, contendo 10 mililitros cada, de cachaça oriundas de barris de Cerejeira/Amburana (*Amburana cearensis*), Cabreúva (*Myrocarpus frondosus*) e Castanheira (*Bertholletia excelsa*) de segundo uso, com diferentes tempos de envelhecimento. Todas as cachaças estarão padronizadas a 40% v/v de teor alcoólico. Os provadores devem agrupar as amostras quanto às similaridades e diferenças. Em seguida deverão escolher atributos que descrevam a amostra provada.

1. **Riscos possíveis e benefícios esperados:** nesta pesquisa, os riscos relacionados ao consumo de bebidas alcoólicas existem e serão minimizados, pois os participantes serão aconselhados a não consumir, ou seja, não deglutir o produto durante a sessão de análise sensorial. O benefício da pesquisa será a obtenção de resultados práticos e realistas que contribuam para o desenvolvimento de cachaças monodestiladas que apresentem qualidade sensorial superior. A pesquisa será acompanhada integralmente pelo seu responsável, o qual garante total assistência ao sujeito durante a realização da pesquisa.
- Fica garantido o direito de esclarecimento de qualquer dúvida ou curiosidade do voluntário, quer seja antes, durante ou após a realização da pesquisa.
- Fica garantido aos sujeitos da pesquisa o direito de recusar a participar em qualquer momento, sem que isto acarrete qualquer penalidade.
- Fica garantido o sigilo de dados confidenciais ou que, de algum modo, possam provocar constrangimentos ou prejuízos ao voluntário. Os dados serão publicados e apresentados em reuniões científicas sem identificação dos voluntários.
- Conforme já citado há riscos, porém se não houver a deglutição do produto, esses serão minimizados.
- Uma via do TCLE será entregue ao voluntário

Ciente do compromisso assumido, subscrevo-me a seguir:

Nome (completo) _____

Assinatura _____

Piracicaba, ____ de _____ de 202__ .

Mariana Costa de Castro - Pesquisadora responsável

Doutoranda na Universidade de São Paulo - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição - Setor de Açúcar e Álcool. Av. Pádua Dias, 11 – CP 9 – 13418-900 – Piracicaba-SP Fone: (19) 3429-4198

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

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

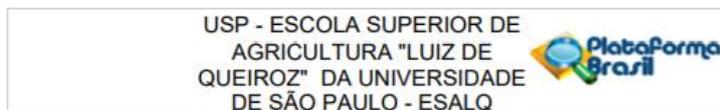
Universidade de São Paulo - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”

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

E-mail: cep.esalq@usp.br

ANEXOS

ANEXO A. Parecer consubstanciado do Comitê de Ética em Pesquisa com seres humanos de aprovação das análises sensoriais realizadas neste projeto.



PARECER CONSUBSTANCIADO DO CEP

DADOS DO PROJETO DE PESQUISA

Título da Pesquisa: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E SENSORIAL DO GRAU DE MATURAÇÃO DE CACHAÇA ENVELHECIDA EM TONÉIS DE MADEIRAS BRASILEIRAS

Pesquisador: MARIANA COSTA DE CASTRO

Área Temática:

Versão: 2

CAAE: 44250121.4.0000.5395

Instituição Proponente: UNIVERSIDADE DE SAO PAULO

Patrocinador Principal: Financiamento Próprio

DADOS DO PARECER

Número do Parecer: 4.757.495

Apresentação do Projeto:

As informações elencadas nos campos "Apresentação do Projeto", "Objetivo da Pesquisa" e "Avaliação de Riscos e Benefícios" foram retiradas do arquivo Informações Básicas da Pesquisa (PB_INFORMAÇÕES_BÁSICAS_DO_PROJETO_1708691, de 07/05/2021).

A pesquisa objetiva comparar o processo de envelhecimento de cachaça em madeiras brasileiras (Amburana, Cabreúva e Castanheira) com Carvalho, correlacionando os dados das análises físico-químicas com análise sensorial. Uma equipe de 100 provadores consumidora de destilados envelhecidos será selecionada para realizar os testes. As amostras para avaliação sensorial serão coletadas aos 06, 12, 18 e 24 meses de envelhecimento. Visto que não foram observadas diferenças significativas entre tratamentos com e sem tosta nas avaliações químicas, optou-se por avaliar sensorialmente apenas as cachaças envelhecidas em tonéis sem tosta interna, totalizando 9 amostras. Será feito um blend com as repetições dos tratamentos e as amostras serão padronizadas a 40% v/v. Os avaliadores receberão 10 mililitros de cada amostra, codificadas com 3 dígitos aleatórios. Os provadores avaliarão as amostras seguindo a metodologia Free Sorting Task, onde serão orientados a agrupar as amostras em 03 grupos, baseando-se em suas similaridades; após o agrupamento das amostras, o painel será orientado a atribuir descritores para cada grupo. A utilização da metodologia Ultra Flash Profile com consumidores pode gerar dificuldade na verbalização dos atributos, o que torna a análise limitada, por isso, será fornecida

Situação do Parecer:

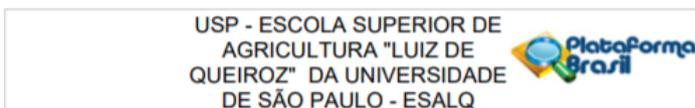
Aprovado

Necessita Apreciação da CONEP:

Não

Endereço: Avenida Pádua Dias, 11 Caixa Postal 9
Bairro: São Dimas **CEP:** 13.418-900
UF: SP **Município:** PIRACICABA
Telefone: (19)3429-4400 **E-mail:** cep.esalq@usp.br

Página 04 de 05



Continuação do Parecer: 4.757.495

PIRACICABA, 07 de Junho de 2021

Assinado por:
Sandra Helena da Cruz
 (Coordenador(a))