

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

**Composição química de cachaça maturada com lascas tostadas de
madeira de carvalho proveniente de diferentes florestas francesas**

Aline Marques Bortoletto

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

**Piracicaba
2013**

Aline Marques Bortoletto
Bacharel em Ciências dos Alimentos

**Composição química de cachaça maturada com lascas tostadas de madeira de
carvalho proveniente de diferentes florestas francesas**

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

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

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

**Piracicaba
2013**

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

Bortoletto, Aline Marques

Composição química de cachaça maturada com lascas tostadas de madeira de carvalho proveniente de diferentes florestas francesas / Aline Marques Bortoletto. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2013. 79 p: il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2013.

1. Cachaça 2. Carvalho 3. Composição química 4. Congêneres 5. Envelhecimento
6. Tosta de madeira I. Título

CDD 663.53
B739c

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

**Dedico aos meus queridos pais, Dejair e Márcia,
ao meu irmão Gustavo
e ao meu noivo Alex.**

AGRADECIMENTOS

Ao professor André Ricardo Alcarde, pela extrema dedicação, confiança e orientação ao longo deste período.

Aos alunos e estagiários do Laboratório de Qualidade Química de Bebidas, pela amizade e contribuição na realização deste trabalho; Lethicia, Ana Carolina, Giovanni, Cintra, Camila, Leandro, Iara, Diogo e Luís.

Aos funcionários e técnicos de laboratório do Setor de Açúcar e Álcool; Rosemary, Silvino, Pedrinho e Luciana.

Às queridas professoras Marisa D'Árce e Thais Vieira, que contribuem para minha formação profissional e pessoal desde o primeiro ano de graduação, obrigada pela amizade e conselhos.

Ao prof. Dr. Urgel de Almeida Lima, pelos sábios ensinamentos e conselhos sempre pertinentes.

Aos provadores da análise sensorial da cachaça.

Aos membros da banca examinadora, pelas valiosas sugestões na redação deste trabalho.

Aos amigos, em especial; Natália, Jacqueline, Stefânia, Mayra, Nataly, Luciana, Joseanne e Lilian.

À empresa Damy "Tonellerie de Bourgogne" pelas madeiras de carvalho cedidas para a realização dos experimentos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela bolsa concedida em 2011.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, pela bolsa concedida em 2012.

SUMÁRIO

RESUMO.....	9
ABSTRACT	11
1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 Carvalho em tanoaria	17
2.2 Espécies de carvalho europeu	19
2.2.1 Carvalho séssil ou pétreo (<i>Quercus petraea liebl.</i> ou <i>Quercus sessiflora</i>)	20
2.2.2 Carvalho peduncular (<i>Quercus robur L.</i> ou <i>Quercus pedunculata</i>)	20
2.3 Envelhecimento em barris de madeira	21
2.4 Contribuição dos congêneres voláteis na maturação de destilados	22
2.5 Estrutura da madeira e influência do tratamento térmico	24
2.6 Uso de fragmentos de madeira na maturação de bebidas alcoólicas	29
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	33
3.1 Produção da cachaça.....	33
3.2 Madeiras de carvalho	33
3.3 Procedimento experimental.....	34
3.4 Determinação de cor e compostos fenólicos totais	35
3.5 Análises de identificação da cachaça inicial.....	35
3.6 Cromatografia gasosa com detector de ionização de chamas (GC-FID)	35
3.6.1 Reagentes e padrões	35
3.6.2 Condições de cromatografia gasosa (GC-FID)	36
3.7 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	36
3.7.1 Reagentes e padrões	36
3.7.2 Condições de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	37
3.8 Análise sensorial	39
3.9 Análise de dados.....	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1 Intensidade de cor e compostos fenólicos totais	41
4.2 Análises cromatográficas	42
4.2.1 Efeito da procedência das madeiras de carvalho.....	48
4.2.2 Efeito da intensidade de tosta nas diferentes madeiras de carvalho.....	51
4.2.3 Predominâncias de congêneres de maturação	60

4.3 Análise sensorial.....	61
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	63
REFERÊNCIAS	65
APÊNDICES	71
ANEXOS.....	77

RESUMO

Composição química de cachaça maturada com lascas tostadas de madeira de carvalho proveniente de diferentes florestas francesas

A cachaça é uma bebida típica brasileira, majoritariamente consumida ao natural. Sua qualidade pode ser melhorada pelo envelhecimento. No Brasil, o envelhecimento é tradicionalmente feito pelo armazenamento do destilado em toneis de madeira de lei nacional. O uso de toneis demanda alto custo inicial e longo prazo de imobilização do produto e capital. Alternativas de armazenamento têm sido procuradas, porém sem solução para o envelhecimento. A possibilidade do uso de fragmentos de carvalho para a maturação da cachaça pode proporcionar um maior campo de tipicidades para a bebida. O objetivo deste trabalho foi estudar congêneres voláteis e de maturação em cachaça macerada com fragmentos de madeiras de carvalho proveniente de diferentes florestas francesas (Allier, Vosges e Nièvre) e com diferentes intensidades de tosta (fraca, média e forte). Os congêneres voláteis (acetaldeído, acetato de etila, metanol, 2-butanol, 1-propanol, isobutanol, 1-butanol, álcool isoamílico e ácido acético) foram detectados e quantificados por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID) e os congêneres de maturação (ácido gálico, 5-hidroximetilfurfural, furfural, ácido vanílico, ácido siríngico, vanilina, siringaldeído, coniferaldeído e sinapaldeído) foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC/CLAE). Testes sensoriais foram realizados para a verificação da aceitação das amostras pelos consumidores quanto aos parâmetros de cor, aroma, sabor e impressão global. A concentração de congêneres voláteis não foi influenciada pelos tratamentos. A presença de congêneres de maturação permitiu concluir que não há contestação na capacidade de ceder compostos entre as madeiras das diferentes florestas, porém a peculiaridade de cada uma delas é destacada quando se analisa a predominância dos compostos de interesse. Em virtude da ampla concentração de congêneres de maturação presente em madeiras de Vosges e de Allier com tosta forte, pudemos supor maior complexidade química na cachaça macerada nessas condições. Seria ainda possível a variação da cachaça macerada mediante uso de fragmentos de carvalho de origens distintas combinando com diferentes intensidades de tosta. Os testes sensoriais apontaram elevada aceitação quanto aos atributos analisados, porém não houve efeito perceptível entre as diferentes madeiras e tostas. O uso de lascas de madeira para a maceração de bebidas não é reconhecido como processo de envelhecimento, podendo ser confundido com ato fraudulento. O presente estudo representa um embasamento teórico-prático para a possível aplicação da metodologia, porém ressalta a importância do estudo comparativo entre o envelhecimento em toneis e por interação de lascas de madeira, visando identificar similaridades e diferenças entre as metodologias e verificar a viabilidade de sua aplicação.

Palavras-chave: Cachaça; Carvalho; Tosta da madeira; Congêneres

ABSTRACT

Chemical composition of cachaça matured with toasted oak fragments from different French forest

Cachaça is a typical Brazilian spirit, consumed mostly natural. Its quality may be improved by aging. In Brazil the aging process is traditionally done by keeping the spirit in barrels made of national hardwood. The use of barrels demand high initial cost and long-term of immobilization of product and capital. Storage alternatives have been sought, but without solution for aging so far. The possibility of using oak fragments for cachaça maturation may provide a wider field of specificities to the spirit. The objective of this research was to study volatile and maturation congeners in cachaça macerated with fragments of oak wood from different French forests (Allier, Vosges and Nièvre) and with different intensities of toasting (low, medium and high). The volatile congeners (acetaldehyde, ethyl acetate, methanol, 2-butanol, 1-propanol, 1-butanol, isobutanol, isoamyl alcohol and acetic acid) were detected and quantified by gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID) and the maturation congeners (gallic acid, 5-hydroxymethylfurfural, furfural, vanillic acid, syringic acid, vanillin, syringaldehyde, coniferaldehyde and synaldehyde) were measured by high performance liquid chromatography (HPLC). Sensory tests were performed to verify consumer's acceptance concerning the parameters of color, aroma, flavor and global acceptance. The concentration of volatile congeners was not influenced by the treatments. The presence of maturation congeners indicated the ability of the different wood fragments in supplying compounds to the spirit. Nevertheless the peculiarity of each one is highlighted when the compounds predominance is investigated. Due to the high concentration of maturation congeners supplied by Allier and Vosges woods at high toast, we could assume more chemistry complexity for the cachaças macerated in these conditions. It could also be possible modeling cachaça based on maceration with oak fragments from different origins combined with different intensities of toasting. Sensory tests showed high acceptance on the attributes evaluated, but there was no considerable effect between the different woods and toasting. The use of wood fragments to cachaça maceration is not allowed by the Brazilian laws as an aging process, and might be considered a fraudulent act. This study represents a theoretical and practical basis for a possible application of the methodology. It stresses the importance of a further comparative study concerning aging in barrel and by interaction of wood fragments in order to identify similarities and differences between the methodologies and verify the feasibility of its implementation.

Keywords: Cachaça; Oak; Wood toast; Congêneres

1 INTRODUÇÃO

De acordo com a legislação brasileira de Padrão de Identidade e Qualidade (PIQ), aguardente de cana é a bebida com graduação alcoólica entre 38 a 54% (v/v) a 20°C, obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar ou pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar (BRASIL, 2005).

Cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38 a 48% (v/v) a 20°C, obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, com características sensoriais peculiares e podendo ser adicionada de açúcares até 6g/L, expressos em sacarose (BRASIL, 2005).

Atualmente há mais de 30 mil produtores de cachaça no país, com uma produção anual de cerca de 1,4 bilhão de litros, sendo 70% representados pela cachaça industrial (980 milhões de litros) e 30% pela cachaça de alambique. Infelizmente, apenas 15% dos produtores nacionais são registrados no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), os quais contribuem com 57% da produção nacional de cachaça o que pode oferecer risco para a qualidade do produto e para sua adequação ao consumo. Com as limitações de recursos para investimento na produção da bebida, ficam comprometidas as possibilidades de melhoria do produto, principalmente com relação ao armazenamento, envelhecimento e envase, os quais criam vantagens competitivas para esse setor com a agregação de valor na cachaça (SEBRAE/ESPM, 2008).

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

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

O tonel, invenção gaulesa, foi utilizado por muito tempo exclusivamente como recipiente para o transporte de cerveja e, posteriormente, de vinhos. A utilização como

recipiente para envelhecimento de bebidas é datada do início do século XVII. Desde então, barris de carvalho são usados para a maturação e estoque de bebidas alcoólicas, tais como, vinho, aguardente e uísque (LACROIX, 2006).

O carvalho é a madeira utilizada no envelhecimento de bebidas alcoólicas, pois é empregada nos diferentes países que fabricam destilados, adquirindo supremacia e tradição mundial, pois participa ativamente do *flavor*, graças à extração de moléculas aromáticas. A etapa de envelhecimento de uma bebida em carvalho é muito importante e deve ser cuidadosamente procedida a fim de preservar e/ou melhorar a qualidade da bebida (RAMIREZ-RAMIREZ, 2002).

O perfil aromático de uma bebida envelhecida é influenciado pela origem geográfica da madeira carvalho, o que possibilita a obtenção de bebidas envelhecidas com características sensoriais distintas (FRANCIS; SEFTON; WILLIAMS, 1992) em função da concentração específica de compostos químicos extraídos da madeira pela bebida (MASSON et al., 1995a). Análises sensoriais e físico-químicas podem demonstrar as diferenças entre as espécies de carvalho que personalizam o caráter amadeirado da bebida, o qual está vinculado à cinética de extração dos compostos. Diversas propriedades da madeira podem influenciar o processo de maturação das bebidas alcoólicas e, conseqüentemente, os seus atributos sensoriais finais. Estudos relatam a influência de efeitos diretos e indiretos, tais como a espécie botânica, a proveniência geográfica, o período de crescimento e o modo como foi conduzida a floresta, como parâmetros relevantes na escolha da madeira para tanoaria (MOSEDALE, 1995; PEYRON; DAVAUX; FEUILLAT, 1995; CHATONNET, 2003). A partir disso, os procedimentos realizados pela tanoaria durante a fabricação dos toneis tendem a modular características específicas na bebida envelhecida. Um exemplo é a tosta final aplicada ao tonel, podendo ampliar a complexidade aromática e selecionar a extração de compostos específicos (CHATONNET, 1999).

Em certos casos, quando a maturação é realizada em barris de má qualidade, a madeira pode conferir sabores e aromas indesejáveis à bebida, tais como aromas de poeira, umidade e bolor. No século passado muitas espécies de carvalho foram utilizadas para a fabricação de toneis. No entanto pesquisas mais recentes mostram que certas espécies podem influenciar negativamente a composição final de sabores e aromas do destilado envelhecido, e assim limitar o número de espécies propícias para tanoaria. Características sensoriais negativas são particularmente observadas em bebidas com longo tempo de residência em toneis de alta porosidade (CONNER; REID; JACK, 2003). A ação dos álcoois da bebida possibilita a extração de compostos oriundos da madeira mais rapidamente, devido

principalmente à maior superfície de contato. Fragmentos de carvalho de diferentes tamanhos e tratamentos térmicos são comercializados para o uso compensatório em bebidas envelhecidas em barris esgotados, os quais fornecem baixa concentração de congêneres de maturação (MOSEDALE; PUECH, 1998).

Uma maneira simples de acelerar a maturação de bebidas destiladas é o uso de lascas, aparas, chips e fragmentos de madeira em interação com a bebida recém-destilada. Este processo pode ser realizado com o intuito de auxiliar o processo de envelhecimento da cachaça quando conduzido em recipientes de madeira, com vistas à redução do tempo necessário à maturação adequada da bebida. A possibilidade de maiores estudos com fragmentos de carvalho para a maturação da cachaça pode proporcionar um maior campo de tipicidades possíveis para a mesma bebida e, assim, responder à demanda do consumidor e expandir o mercado. A maior razão para a aplicação desta técnica de maturação de bebidas é o interesse econômico para o setor, assim como a obtenção de uma bebida de qualidade.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Carvalho em tanoaria

O carvalho desenvolve-se majoritariamente nas zonas temperadas do hemisfério norte do planeta (Figura 1), sendo representado por mais de 250 espécies: o carvalho peduncular (*Quercus robur* Linn, *Quercus pedunculata* Ehrh.), o carvalho séssil (*Quercus petraea* Liebl, *Quercus sessiliflora* Sm.), o carvalho branco (*Quercus alba* L.) e o vermelho da América do Norte (*Quercus robur*) (CHATONNET; DUBOURDIEU, 1998).

Além da França, fornecedora de carvalhos de qualidade incomparável, outros países são conhecidos pela qualidade e viabilidade de extração de carvalho de boa qualidade, tal como Alemanha, com o carvalho Kempelhorn (híbrido do *Quercus robur*), madeira rica em fenóis voláteis extraíveis; Croácia e Lituânia (*Quercus robur*); Polónia (*Quercus robur* e *Quercus petraea*), com madeira rica em fenóis voláteis e com aromas de especiarias; Romênia (*Quercus petraea*), Rússia (*Quercus robur*, da região do Cáucaso) e Estados Unidos (*Quercus alba*) (LENOIR, 2004).

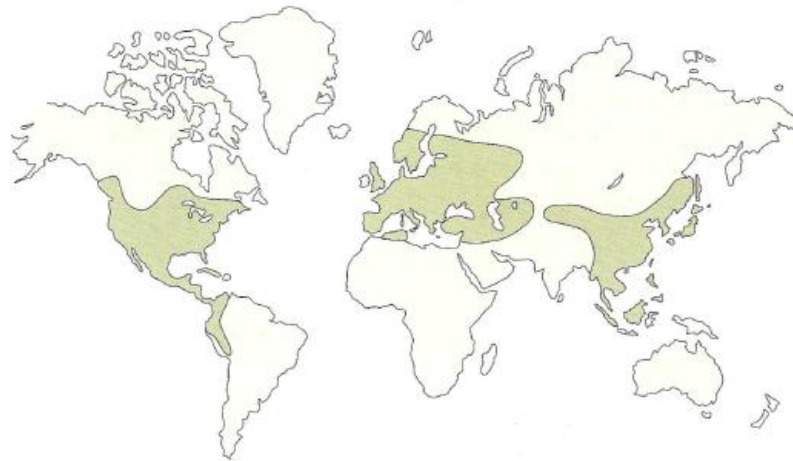


Figura 1- Regiões de desenvolvimento de madeira de carvalho

Fonte: Le nez du vin, (LENOIR, 2004).

Na Europa, as tanoarias utilizam preferencialmente dois tipos de carvalho, o carvalho pedunculado (*Quercus robur*) e o carvalho séssil (*Quercus petraea*), ambos com estruturas similares e de ampla disseminação no continente (SINGLETON, 1995). Na França, ambas as espécies crescem juntas e o tanoeiro seleciona empiricamente as que possuem

características físicas e químicas mais adaptáveis, como por exemplo, a abertura dos canais fibrosos da madeira, chamada de granulometria ou *grain*, que influencia a extração de compostos da madeira, a oxidação da bebida e a estanqueidade do barril (CHATONNET; DUBOURDIEU, 1998). Os melhores resultados para o envelhecimento de vinhos são obtidos com madeiras oriundas das florestas de Allier, Vosges e Nièvre (LACROIX, 2006). As espécies de carvalho destas florestas diferem-se em diversos aspectos. O primeiro deles é a granulometria da madeira, dependente dos anéis de crescimento e da espécie do carvalho, sendo classificada como grossa, média, fina e extra-fina. O crescimento dos anéis em carvalho europeu sésil é de 1 a 3 mm ao ano e no pedunculado é de 3 a 10 mm ao ano (CHATONNET; DUBOURDIEU, 1998).

Segundo microscopia eletrônica utilizada por Chatonnet e Dubourdieu (1998), a maior diferença entre as espécies de carvalho esta na estrutura de tilose presente no cerne da madeira. A tilose é uma membrana que protege os tubos condutores durante o desenvolvimento do cerne, direcionando o movimento da seiva, deixando a estrutura do cerne mais coesa e indicando o carvalho de granulometria fina (*grain fin*), representados pelas espécies de carvalho sésil e pétreo. O carvalho pedunculado possui em geral menos tilose que o carvalho sésil, caracterizando-se como granulometria grossa (*grain gross*). As diferentes categorias de granulometria utilizadas para a fabricação de toneis são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1- Categorias de granulometrias das madeiras de carvalho utilizadas para a fabricação de toneis na França

Granulometria	Região/ Floresta	Espécies de carvalho
Extra fina	Allier (Floresta de Tronçais)	<i>Quercus petraea</i> / <i>Quercus pedunculata</i>
Muito fina	Nièvre (Bertranges-Darnais)	<i>Quercus petraea</i>
Média	Vosges (Darney)	<i>Quercus petraea</i> / <i>Quercus pedunculata</i>
Grosso	Limousin	<i>Quercus robur</i>

Fonte: Le nez du vin, (LENOIR, 2004).

A maior parte das florestas francesas é constituída de carvalho das espécies sésil e peduncular, assim como seus híbridos; exceto em Limousin, que oferece somente a espécie peduncular. A figura 2 apresenta a localização das regiões francesas produtoras de carvalho.

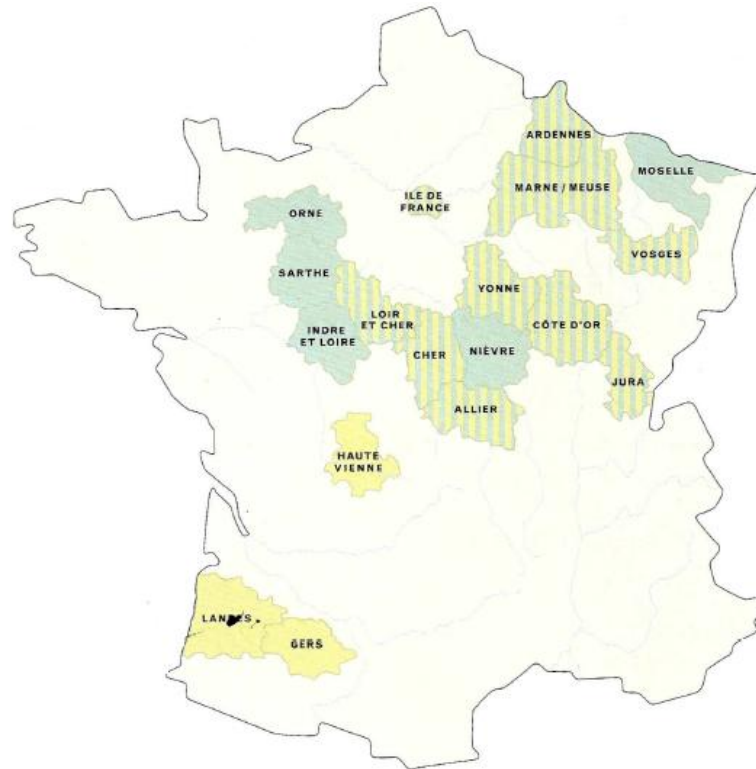


Figura 2- Regiões francesas produtoras de madeira de carvalho
 Fonte: Le nez du vin, (LENOIR, 2004)

A tabela 2 indica as principais regiões, a zona de cultivo e a qualidade e utilização da madeira carvalho na França.

Tabela 2- Principais carvalhos franceses

Região (carvalho)	Zona de cultivo ("Grand terroir")	Qualidade e utilização
Vosges (peduncular e pétreo)	Darney	Qualidade indicada para envelhecimento de vinhos brancos e principalmente tintos.
Nièvre (pétreo)	Bertranges	Madeira indicada exclusivamente para envelhecimento de vinhos mais finos "Grand crus".
Allier (peduncular e pétreo)	Tronçais	Considerado bom para todo tipo de vinho, finos e encorpados. Carvalho mais dispendioso e raro.

Fonte: Le nez du vin, (LENOIR, 2004).

2.2 Espécies de carvalho europeu

As espécies de carvalho exercem influência sobre a qualidade e a quantidade de componentes de *flavor* liberados da madeira para o líquido destilado. A caracterização de

cada madeira está condicionada a fatores ambientais, geográficos, país e floresta de origem, clima e solo, variações inerentes à composição das macromoléculas das árvores e suas individualidades (idade, largura do cerne e composição anatômica), parte em que a árvore foi cortada, método de obtenção de aduelas, tipo de secagem (natural ou artificial), tempo em que as aduelas foram expostas ao ambiente antes da construção do barril, tempo e temperatura de tosta aplicada na produção do barril, tamanho, condições de temperatura e umidade da adega (CHATONNET, 1999; FEUILLAT et al., 1999; PEREZ-COELLO; SANZ; CABEZUDO, 1999).

2.2.1 Carvalho séssil ou pétreo (*Quercus petraea liebl.* ou *Quercus sessiflora*)

Madeira da família das Fagáceas, considerada a melhor madeira para envelhecimento de bebidas. Distingue-se do carvalho peduncular pelos aspectos morfológicos da planta e cresce em solo argiloso. Com crescimento lento e regular, possui pouco diâmetro de tronco e pode chegar até 40 metros de altura. Seu crescimento lento favorece a formação de fibras mais fechadas (granulometria fina), caracterizando uma madeira rica em compostos aromáticos e pobre em elagitaninos. Este tipo de carvalho cresce na floresta de Tronçais (Allier), na França (LENOIR, 2004).

2.2.2 Carvalho peduncular (*Quercus robur L.* ou *Quercus pedunculata*)

Faz parte da família das Fagáceas, se distingue do carvalho pétreo por apresentar um longo pedúnculo e folhas curtas. Pode também chegar a 40 metros de altura, mas seu crescimento é rápido e desenvolve-se em solo granítico ou argiloso-calcário. O diâmetro do tronco é maior que o carvalho séssil. Possui fibras mais abertas (*grain gros*) liberando mais polifenóis extraíveis, porém com baixa composição aromática. Carvalho típico das florestas de Limousin, na França, de característica mais dura e densa, particularmente adotado para envelhecimento de bebidas destiladas que necessitam de uma lenta maturação e enriquecimento de matéria seca, notadamente em taninos (LENOIR, 2004).

2.3 Envelhecimento em barris de madeira

Pasteur foi o primeiro cientista a notar que os barris de madeira, até então utilizados para o estoque e transporte de vinhos, tinham potencial para influenciar o *flavor* da bebida mediante a oxidação permitida pela madeira (BEAZLEY, 1971).

O processo de envelhecimento de bebidas é um sistema complexo que envolve numerosas reações, fundamentadas principalmente pela extração de moléculas da madeira, e as interações com o líquido destilado (CONNER et al., 1999).

A maturação de bebidas destiladas é principal fator para a sua caracterização, pois aproximadamente 60% dos compostos aromáticos presentes na bebida são oriundos da madeira ou da interação da madeira com o destilado, sendo o restante oriundo da matéria prima e da fermentação (CONNER; REID; JACK, 2003). A bebida recém-destilada apresenta características sensoriais agressivas e forte sabor alcoólico, atributos que podem ser atenuados pelo envelhecimento. As interações físico-químicas entre a madeira e a bebida são numerosas, ocorrendo diversos fenômenos de migração de constituintes não voláteis e voláteis da madeira. A evolução de componentes fenólicos, a oxidação da bebida, a estabilização da cor, do sabor e o surgimento do caráter amadeirado contribuem para a riqueza e a complexidade do buquê aromático e, conseqüentemente, resulta em um maior valor agregado às bebidas destiladas (RAMIREZ-RAMIREZ, 2002).

A principal contribuição da madeira ao destilado está relacionada com a extração de compostos durante o envelhecimento e a formação de novas moléculas aromáticas mediante reações de hidrólise e oxidação dos compostos oriundos da madeira em interação com a bebida. O perfil aromático depende de diversos fatores, sendo os principais deles o gênero e a espécie da madeira. Outros fatores estão relacionados com a origem geográfica, práticas realizadas pela tanoaria (corte da madeira, maturação e tratamento térmico), com o tempo de envelhecimento e com as condições de armazenamento, tendo todos estes parâmetros influência na qualidade química do produto final (CONNER; REID; JACK, 2003). Muitas transformações químicas estão relacionadas ao processo de maturação e envelhecimento de destilados, tais como, a formação de aldeídos a partir da oxidação de álcoois, a formação de ácidos a partir da oxidação de aldeídos, a degradação da lignina por etanólise formando aldeídos aromáticos e as reações de esterificação entre ácidos e álcoois formando ésteres. Esses compostos são responsáveis pela caracterização de uma bebida envelhecida (REAZIN, 1981).

Os períodos requeridos para a maturação de uma bebida até sua estabilização são variáveis e influenciados principalmente pelo tipo de madeira utilizada (MOSEDALE; PUECH, 1998). O mecanismo de maturação de bebidas destiladas baseia-se nas trocas entre os compostos da madeira e da bebida, as quais podem ser especificadas em sete categorias: a extração direta de componentes da madeira, a decomposição de macromoléculas, a reação dos compostos da madeira com os compostos da bebida recém-destilada, as interações que envolvem especificamente o extrato da madeira, as reações que envolvem somente os compostos do destilado, a evaporação de voláteis através dos poros do barril e a formação de moléculas estáveis (PIGGOTT; CONNER, 2003).

2.4 Contribuição dos congêneres voláteis na maturação de destilados

Com a fermentação alcoólica são originados os congêneres voláteis, que a partir do processo de destilação irão contribuir para a caracterização da bebida recém-destilada. Para aguardente de cana e cachaça, a legislação brasileira estabelece limites para concentrações de aldeídos, ésteres, metanol, álcoois superiores, acidez volátil, furfural e coeficiente de congêneres. O total de congêneres voláteis resulta da soma dos valores de aldeídos, ésteres, álcoois superiores, acidez, furfural e 5-hidroximetilfurfural, sendo estabelecido de 200 a 650 mg/100 ml de álcool anidro (AA) pela legislação brasileira (BRASIL, 2005).

A formação de ésteres ocorre durante a fermentação e também 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 também 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 (JANZANTI, 2004).

A presença de metanol em destilados é indesejável devido à sua toxicidade. É proveniente da matéria prima por meio da degradação da pectina. A pectina é um polissacarídeo formado pela associação de diversas moléculas de ácido galacturônico, os quais contêm metanol na sua estrutura (CARDOSO, 2006). Ao longo do processo de fermentação do mosto, o metanol é liberado devido à hidrólise das moléculas do ácido galacturônico (MASSON et al., 2007). Na cachaça o metanol é formado pela degradação de

bagacilho, fibra que contem pectina, quando inicialmente não é separado do caldo por filtração (BOGUSZ JUNIOR et al., 2006). Normalmente o teor de álcool metílico em destilados de cana-de-açúcar é baixo devido ao conteúdo de pectina na cana-de-açúcar ser relativamente baixo quando comparado ao de outras matérias-primas empregadas para a produção de bebidas destiladas.

Os álcoois superiores se referem à soma dos valores dos álcoois isobutílico, propílico e isoamílico (BRASIL, 2005). Os álcoois superiores caracterizam-se por conter mais de dois átomos de carbono e provavelmente resultam do metabolismo das leveduras com nutrientes nitrogenados, sendo também influenciado pela temperatura da fermentação e pelo processo e tipo de equipamento utilizado para a destilação (LÉAUTÉ, 1990). De acordo com Cardoso (2006) os álcoois com até cinco átomos de carbono contribuem para a formação do buquê aromático, destacando os álcoois amílico e propílico e seus isômeros. No entanto, o excesso de álcoois superiores interfere negativamente no valor comercial e na qualidade da cachaça.

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

A acidez volátil da cachaça aumenta progressivamente durante o envelhecimento (CARDELLO; FARIA, 1997; MIRANDA et al., 2008), sendo assim, o controle do aumento da acidez deve ser procedido para que não comprometa a qualidade da bebida. Um dos fatores que determina uma acidez elevada na bebida é a oxidação do etanol, contribuindo para a formação de acetaldeído e, posteriormente, ácido acético. A porosidade das madeiras dos toneis, decorrente da estrutura natural dos arranjos dos seus canais fibrosos, pode permitir uma maior oxidação da bebida e, conseqüente, o aumento da sua acidez. De acordo com Guymon e Crowell (1968), a acidez em bebidas alcoólicas envelhecidas em toneis de carvalho deve-se também ao extrato oriundo da madeira, que apresenta quantidades consideráveis de ácidos fenólicos (ácido gálico, tanínico, ferúlico, siríngico e vanílico).

Segundo Dias (2009) o extrato de carvalho favorece a oxidação do destilado, formando acetaldeído a partir do etanol. Aldeídos com até oito átomos de carbono possuem aromas desagradáveis e aldeídos com mais de dez átomos de carbono conferem sabor e aroma agradáveis à bebida (BRAGA, 2006). No entanto, elevadas concentrações de aldeídos são normalmente prejudiciais para a qualidade de bebidas destiladas. O equilíbrio entre aldeídos livres, hemi-acetal e acetal da bebida é influenciado pelo pH e pela concentração de álcool

etílico (PIGGOTT; CONNER; REID; JACK, 2003), assim como pelo tipo de madeira utilizada para fabricação do tonel (MIRANDA et al, 2008).

2.5 Estrutura da madeira e influência do tratamento térmico

A madeira possui grande heterogeneidade de estrutura, observável em diferentes escalas macro e microscópicas (BARRERA-GARCIA et al., 2007). A parte mais antiga se situa ao centro do tronco e à medida que se aproxima da casca, encontram-se as zonas mais jovens (Figura 3). A madeira é um sistema biológico complexo, constituída de várias macromoléculas, principalmente a celulose, hemicelulose, lignina e de constituintes secundários, tais como pectinas, proteínas e elementos inorgânicos. Estes diferentes compostos não se comportam da mesma maneira quando interagem com uma bebida, favorecendo reações particulares do sistema madeira/bebida (MASSON; PUECH; MOUTOUNET, 1995b).

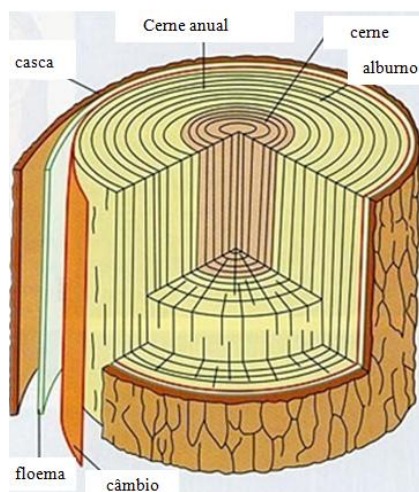


Figura 3- Estrutura da madeira (RAMIREZ-RAMIREZ, 2002)

A celulose é o principal constituinte da madeira, sendo sua estrutura original baseada na glicose. Portanto, é um homopolissacarídeo linear constituído de unidades β -D-glucopiranoses ligadas por ligações glicosídicas β (1-4), cuja molécula fundamental é um dímero, a diglucopiranosose. Normalmente a celulose não é degradada com o termotratamento da madeira na fabricação de barris, resistindo até 250°C (MASSON et al., 1995a).

A hemicelulose é constituída de polissacarídeos complexos, xilanos, xiloglucanos, fucogalactoxiloglucanos e mananos. A maior parte das hemiceluloses participa como suporte estrutural da parede celular e são consideradas como amorfas, orientadas na

mesma direção das microfibrilas de celulose. A lignina é um polímero constituído de três tipos de álcoois fenilpropenóicos ou monolignóis: álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (MASSON et al., 1995a). A hemicelulose diferencia-se da celulose por possuir baixo peso molecular, não ser solúvel em soluções alcalinas e hidrolisar-se pela ação de ácidos a quente, produzindo outros monossacarídeos além da glicose. As hemiceluloses tipo pentosanas podem produzir pentoses por hidrólise e, posteriormente, produzir furfural, molécula aromática identificada em bebidas envelhecidas (LEÃO, 2006).

O furfural pode ser formado pela pirogênese da matéria orgânica durante o processo de destilação em alambiques (MASSON et al., 2007), contribuindo para o sabor ardente da bebida (ASQUIERI; SILVA; CÂNDIDO, 2009). A partir do aquecimento das aduelas para a confecção do barril a hemicelulose gera produtos de caramelização, provenientes da quebra das moléculas de açúcar por desidratação e reação de Maillard (BOIDRON; CHATONNET; PONS, 1988; CHATONNET; BOIDRON, 1989), desenvolvendo compostos relevantes para a composição do buquê aromático e da cor característica do destilado. Segundo Cardoso (2006), as pentoses formam furfural como principal produto de degradação, já as hexoses formam 5-hidroxiacetilfurfural (HMF) e outros compostos como 2-hidroxiacetilfurano e isoformol. A fragmentação da cadeia de carbono destes produtos primários da desidratação forma outros compostos, tais como acetol, acetoína e diacetilo e os ácidos láctico, pirúvico, acético, levulínico e ácido fórmico. O surgimento de produtos de caramelização derivados da quebra de polioses (celulose e hemicelulose) é maximizado pelo maior tempo de maturação da madeira e pela aplicação da tosta média.

A lignina é um componente da madeira que preenche os espaços das fibras de celulose e tem a capacidade de tornar a parede celular rígida e impermeável. É o constituinte da madeira que age majoritariamente sobre as bebidas destiladas durante o processo de maturação. Esta macromolécula é formada pela polimerização de três diferentes monômeros: álcool cumárico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (Figura 4).

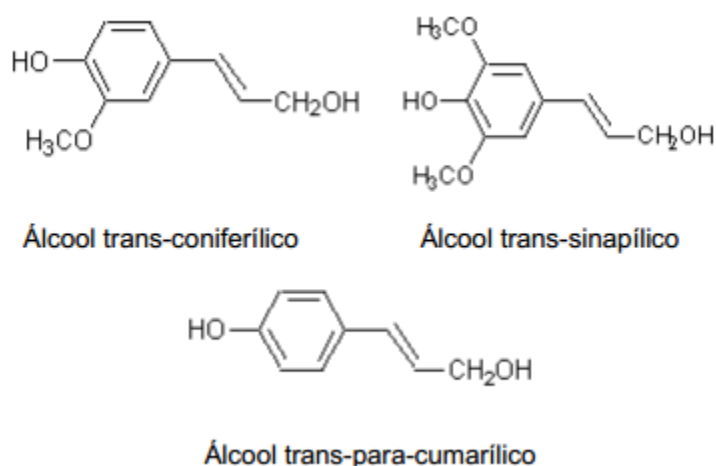


Figura 4 - Monômeros estruturais da lignina da madeira

Com a degradação térmica da lignina, que ocorre durante a queima das aduelas dos barris e a partir da tosta final (*bousinage*), são originados compostos monoméricos contidos na madeira, seguido da geração de ácidos e aldeídos aromáticos mediante etanólise da lignina em meio ácido. Outros mecanismos que promovem a transformação destes compostos ocorrem mediante reações de oxidação e hidrólise das ligações éster da lignina, e contribuem para a formação de aldeídos, os quais, ao serem oxidados, originam seus ácidos correspondentes. A presença de oxigênio é permitida pela porosidade da madeira e pela formação do espaçamento entre a superfície da bebida e o barril (CONNER; REID; JACK, 2003).

Os principais marcadores de envelhecimento oriundos da lignina são indicados como aldeídos fenólicos da série hidroxi-benzóicos, representados pela vanilina e siringaldeído; hidroxi-cinâmicos, representados pelo coniferaldeído e sinapaldeído; e ácidos fenólicos livres representados pelos ácidos vanílico, gálico, elágico, ferúlico e siríngico (DIAS; MAIA; NELSON, 1998; AYLOTT; MACKENZIE, 2010). Na figura 5 encontram-se as estruturas moleculares destes compostos.

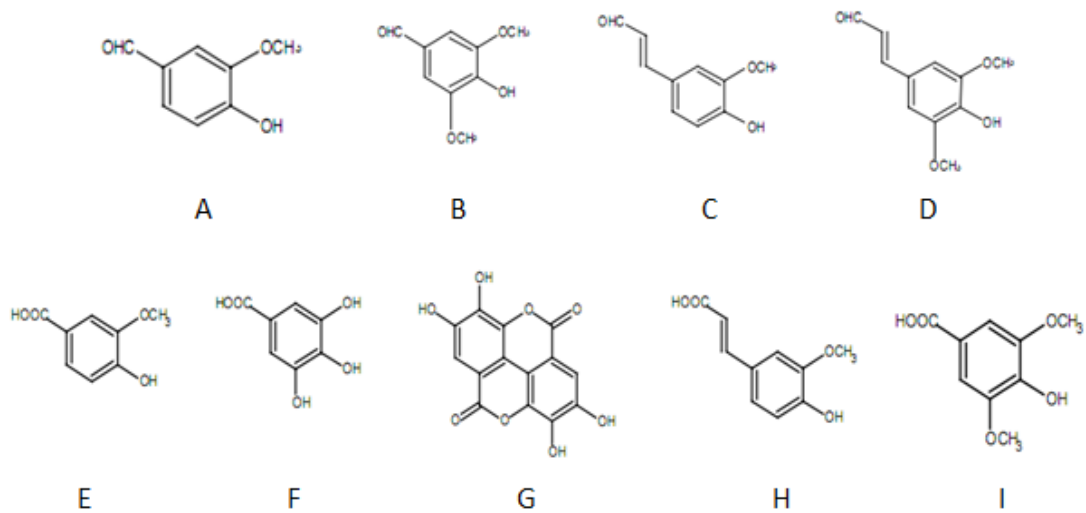


Figura 5 - Estrutura molecular dos principais congêneres de maturação - Aldeídos fenólicos: (A) vanilina, (B) siringaldeído, (C) coniferaldeído, (D) sinapaldeído - Ácidos fenólicos: (E) ácido vanílico, (F) ácido gálico, (G) ácido elágico, (H) ácido ferúlico, (I) ácido siríngico

Composta por uma estrutura de blocos guaiacil e siringil (MASSON et al., 1995a), a lignina gera dois diferentes grupos de compostos, sendo um deles o coniferaldeído, a vanilina e o ácido vanílico, originados da estrutura guaiacil, e o sinapaldeído, o siringaldeído e o ácido siríngico, originados da estrutura siringil. Os mecanismos que envolvem a extração de congêneres de envelhecimento a partir da lignina são propostos em duas possíveis vias, uma delas é a simples extração de compostos fenólicos presentes na madeira que são incorporados na bebida, outro é a partir da extração da lignina da madeira mediante ação do etanol, formando um composto etanol-lignina que é posteriormente degradado em compostos fenólicos simples (PUECH, 1981).

Assim, a oxidação do sinapaldeído origina o siringaldeído, o qual, por sua vez, pode ser oxidado a ácido siríngico. A oxidação do coniferaldeído forma a vanilina, a qual pode ser oxidada a ácido vanílico (PUECH; JOURET; GOFFINET, 1985). As vias de formação dos compostos estão representadas na figura 6.

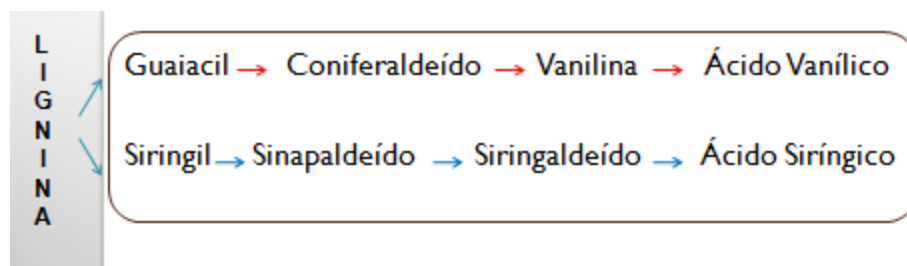


Figura 6 - Vias de formação de congêneres de envelhecimento a partir da lignina

A madeira de carvalho é normalmente composta por uma grande quantidade de polímeros, celulose, hemicelulose e lignina, porém também contém diferentes moléculas de baixo peso molecular, tais como ácidos voláteis e não voláteis, açúcares, esteroides, terpenos, fenóis voláteis e lactonas, entre outras, que podem ser extraídos por bebidas como vinhos e destilados ou por solventes hidroalcoólicos. A extração destas moléculas é ocasionada pela simples dissolução nas bebidas alcoólicas durante o processo de envelhecimento e por meio de reações de hidrólise, pirólise e/ou oxidações, que permitem diminuir o grau de retenção dos compostos (NYKANEN, 1986).

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

A madeira não tostada possui poucas quantidades de furfural e traços de álcool furfúrilico. Esses compostos são encontrados somente após a tosta final, etapa que produz importantes quantidades de aldeído furânicos a partir de açúcares (CHATONNET; BOIDRON, 1988). Assim, as hexoses, componentes da celulose são transformadas em hidroximetil-5-furfural (5HMF) e em metil-5-furfural, e as pentoses componentes da hemicelulose são transformadas em furfural. Esses compostos são oriundos da reação de Maillard e por desidratação (reação catalisada por ácido acético). As notas aromáticas associadas a esses compostos são “tostado”, “caramelo” e “amêndoas grelhadas”. Entre os

polifenóis formados a partir da tosta, destacam-se também os originados da série guaiacil e siringil, que são responsáveis pelas sensações organolépticas de “defumado” e “especiarias”. Outros compostos de destaque são os aldeídos fenólicos, composto presente em maior quantidade na madeira tostada. Destacam-se os aldeídos benzóicos (vanilina e siringaldeído) e os aldeídos hidroxicinâmicos (coniferaldeído e sinapaldeído). Possuem notas aromáticas associadas a “fumaça”, “especiarias” e “fenólico” (CHATONNET; DUBOURDIEU, 1998). A maior complexidade aromática é produzida por volta de 242°C com a vanilina, formando aroma de tostado e nuances de bacon. Vanilina é o maior ativador de flavor derivado da quebra da lignina (SINGLETON, 1995).

Tanoarias estrangeiras devem especificar o tipo de tosta utilizada na confecção dos barris em fraca, média e forte (*light, medium e high toast*), mas os parâmetros são bastante variáveis entre os produtores. Barris com tosta forte caracterizam-se como carbonizados e formam produtos de pirólise. Compostos de *flavor* de fumaça podem ser transferidos para a bebida e são geralmente indesejáveis. Os barris carbonizados são usados primeiramente para o envelhecimento de vinhos que amenizam os aromas de fumaça e depois são reaproveitados para usar com destilados (SINGLETON, 1995).

Segundo Singleton (1995), carvalhos francês e americano apresentam comportamento semelhante com tratamento térmico abaixo de 100°C. Com temperaturas de aproximadamente 250°C, ocorre a perda de peso da madeira em cerca de 70% quando comparado com a madeira original. Temperaturas entre 220 a 300°C são correlacionadas com condensação das cadeias de lignina e a partir de 250°C ocorre a pirólise dos anéis aromáticos e despolimerização da celulose, caracterizando a carbonização da madeira.

A designação de *light, medium e high toast* (fraca, média e forte) é tradicionalmente utilizada pelas tanoarias estrangeiras e baseada em termos visuais. *Light toast* (tosta fraca) implica num visual acastanhado, enquanto *high toast* (tosta forte) é um visual chocolate escuro, porém sem formação de carvão; *medium toast* (tosta média) é o intermediário entre ambos, com coloração de pão tostado.

2.6 Uso de fragmentos de madeira na maturação de bebidas alcoólicas

O carvalho se mostra como recurso obrigatório para a produção de bebida de alta qualidade, porém há alguns fatores que desmotivam a utilização de barris para envelhecer bebidas. Devido ao alto custo da madeira de qualidade, o grande número de recipientes necessários para o armazenamento da bebida e a imobilização prolongada do capital de giro

sob a forma de estoque, levam à busca de meios que possibilitem a maturação mais rápida e com menor investimento (CHATONNET; BOIDRON, 1988).

A má qualidade da madeira de menor custo provoca evaporação mais elevada que ocorre normalmente em barris de melhor qualidade, além de afetar negativamente as características sensoriais adquiridas durante o processo. Porém, barris novos oferecem maior capacidade de extração de compostos em poucos anos, que diminuirá com o passar do tempo, quando devem ser substituídos ou reconstituídos (MOSEDALE; PUECH, 1998).

O uso de fragmentos de madeiras, principalmente tostadas, é considerado acelerador de envelhecimento em bebidas (SINGLETON, 1995). Outras metodologias tais como a adição de extratos ou constituintes de madeiras, têm sido utilizadas para diminuir o período de maturação e oferecer à bebida características de envelhecimento (MOSEDALE; PUECH, 1998). A taxa de extração de compostos de lascas de carvalho é rápida. Singleton (1995), indicou que aproximadamente uma semana de contato é suficiente para esgotar 90% de compostos de fragmentos de dimensões de 1 mm.

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

Há cinco maneiras pelas quais os compostos da madeira influenciam o destilado: tratamento térmico ou tosta do barril, extrações de substâncias monoméricas presentes no estado livre da lignina, formação de compostos por etanólise da lignina, conversão de compostos do destilado e modificações de congêneres iniciais do destilado na presença da madeira (MOSEDALE; PUECH, 1998).

Singleton & Drapper (1961) foram os primeiros a estudar soluções de extratos de madeiras feitos a partir de fragmentos de carvalho. Atualmente, muitas pesquisas sobre a utilização de fragmentos de carvalho em vinhos foram e estão sendo realizadas (SCHMIDT, 2007; CAMPOS et al., 2004; EIRIZ; OLIVEIRA; CLIMACO, 2007).

A União Europeia aprovou em 2006, pelo regulamento (CE) N. 1507/2006, a utilização de fragmentos de madeira em bebidas devido a resultados positivos e otimistas de pesquisas realizadas durante muitos anos. Nos Estados Unidos, segundo a revista *Wine Business Monthly*, a utilização de fragmentos de carvalho abrange 77% dos pequenos produtores de vinho, 85% dos médios e 100% dos grandes (LA VIGNE, 2003).

Segundo a legislação brasileira, a aguardente de cana ou a cachaça somente pode ser envelhecida em barris de madeira, “sendo vedado o uso de corantes de qualquer tipo, lascas de madeira ou maravalhas...” (BRASIL, 2005).

Experimentos com fragmentos de carvalho para o envelhecimento de vinhos tintos têm sido realizados no LVWP (Instituto Público de Ensino e Pesquisa em Viticultura, Enologia e Arboricultura) de Weinsberg, na Alemanha, desde 1999. Observaram que a intensidade de cor e os polifenóis totais não apresentaram diferença significativa quando os fragmentos foram adicionados durante ou após a fermentação alcoólica do mosto; o uso de fragmentos de carvalho francês e americano não modificou a intensidade da cor e os polifenóis totais; uma cor mais acentuada foi obtida pela adição de fragmentos de carvalho em comparação com as testemunhas envelhecidas em barris de carvalho; e as características sensoriais dos vinhos elaborados com a adição da madeira se distinguiram fortemente daquelas dos vinhos sem o tratamento. Observaram que a quantidade de fragmentos de carvalho aplicada deve ser de 1 a 2 g/L para vinhos leves, podendo aumentar para 4 a 6 g/L dependendo do vinho, sendo possível ainda a utilização de misturas para atingir a intensidade de aroma desejada (SCHMIDT, 2007).

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

Abreu-Lima; Abreu-Maia; Oliveira (2005) avaliaram a aceitação sensorial de cachaças adicionadas de extratos de diferentes madeiras, em comparação com a bebida envelhecida em tonel de carvalho. Resultados favoráveis foram obtidos para a cachaça com extrato de bálsamo e de ipê amarelo, com destaque negativo para as cachaças com extratos de louro-canela e jequitibá rosa.

O polêmico uso de fragmentos de madeira se afigura como solução mais acessível para a obtenção dos aromas do carvalho. Porém, o emprego desta técnica deve ser

estudado em cada tipo de bebida, para que a aplicação seja possível mediante resultados científicos comprobatórios. O consumidor talvez não hesite em comprar uma cachaça que traga algum toque de carvalho, mas também talvez não se interessasse em investir um valor maior em uma garrafa que mostrasse a madeira de forma desmedida, não integrada, encobrendo a tipicidade da cachaça brasileira.

O objetivo do trabalho foi estudar a composição química em congêneres voláteis e de maturação em cachaça submetida à interação com fragmentos de carvalho provenientes de diferentes florestas francesas: Allier (Tronçais), Vosges (Darney) e Nièvre (Bourgogne), tostadas nas intensidades fraca, média e forte. A aceitação sensorial das cachaças obtidas, também foi avaliada.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Produção da cachaça

O projeto foi conduzido no Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - ESALQ/USP, em Piracicaba, SP. A cachaça utilizada no presente estudo foi produzida em 2009, na Destilaria Piloto do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, da Universidade de São Paulo. O mosto foi preparado a partir de canas da variedade SP 83-2847, de quarto corte, cultivadas nas dependências da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. O caldo foi extraído em moenda, submetido ao tratamento térmico (105°C), para eliminação de microrganismos contaminantes, e deixados em decantação por 2 horas para precipitação dos coloides. A fermentação foi realizada em dornas de 4 m³, utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, cepa CA-11. A destilação do vinho foi realizada em coluna de destilação contínua. A cachaça foi armazenada em recipiente de aço inoxidável de 5 m³, onde permaneceu até o início dos experimentos.

3.2 Madeiras de carvalho

As amostras de madeiras de carvalho francês das florestas de Allier, Vosges e Nièvre foram gentilmente fornecidas pela empresa “*Dammy Tonneries de Bourgogne*” nos padrões de tosta leve (*light long*) e média (*medium long*), fraca e média, respectivamente. A tosta forte foi realizada em estufa de laboratório a 180°C durante 60 minutos (Tabela 3).

Tabela 3 - Intensidades de tosta das madeiras de carvalho

Fraca	Média	Forte
100°C	150°C	180°C
Tonneries de Bourgogne	Tonneries de Bourgogne	Estufa laboratorial

Previamente às tostas, as madeiras foram padronizadas segundo um processo de maturação ao ar livre durante 24 meses, atingindo umidade final de 16% (Figura 7).



Figura 7 - Partes de aduelas de madeiras de carvalho francês (Allier)

Para a realização dos experimentos, as madeiras em seus diferentes níveis de tosta foram processadas em moinho de facas e tamisadas com padronização em granulometria 9 mesh (Figura 8).



Figura 8 - Madeira de carvalho francês (Allier) em três níveis de tosta (fraco, médio e forte, respectivamente)

3.3 Procedimento experimental

As madeiras moídas e padronizadas a 9 mesh/tyler (8" x 2") foram adicionadas em frascos de vidro âmbar com volume de 100 mL na proporção de 1 g/L na cachaça 40% (v/v) e mantidas em sistema fechado sob temperatura ambiente durante 15 dias, sem agitação. Após esse período, as amostras foram submetidas à filtração e armazenadas em frascos de vidro âmbar até o início das análises. A concentração de fragmentos de madeira de carvalho adotada foi baseada em estudo prévio para otimização da extração de cor e compostos fenólicos totais de acordo com a concentração de fragmentos utilizada no processo de maceração da cachaça (BORTOLETTO; ALCARDE; VIEIRA, 2012).

3.4 Determinação de cor e compostos fenólicos totais

A intensidade de cor das cachaças foi determinada em espectrofotômetro Spekol 1300, mediante leitura de absorvância a 420 nm. A concentração de compostos fenólicos totais foi analisada espectrofotometricamente a 765 nm, após reação com o reagente de Folin-Ciocalteu (AMERINE, OUGH, 1980). O ácido gálico foi utilizado como padrão para a construção da curva de calibração em solução de 40% (v/v) de etanol. A concentração de compostos fenólicos totais foi expressa em mg-equivalente em ácido gálico por 100 mL. Uma amostra de cachaça que não sofreu interação com a madeira foi utilizada como tratamento testemunha.

3.5 Análises de identificação da cachaça inicial

A cachaça inicial foi submetida a análises prévias de identificação, tais como cor, compostos fenólicos totais e grau alcoólico por densimetria em densímetro digital Anton Paar DMA 4500. Por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama, (GC-FID) foram analisados os teores de acetaldeído, acetato de etila, álcool metílico, sec-butanol, n-propanol, isobutanol, n-butanol, álcool isoamílico e ácido acético para verificação da adequação aos parâmetros da legislação do Padrão de Identidade e Qualidade da cachaça ou aguardente de cana-de-açúcar (PIQ) (BRASIL, 2005). A análise de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foi realizada somente para a detecção de furfural e 5-hidroxiacetilfurfural, pois a cachaça inicial não sofreu contato com madeira.

3.6 Cromatografia gasosa com detector de ionização de chamas (GC-FID)

3.6.1 Reagentes e padrões

Os padrões empregados foram acetaldeído, acetato de etila, metanol, n-propanol, isobutanol, n-butanol, iso-amílico e ácido acético (Merck – Darmstadt, Germany), e n-butanol (Sigma-Aldrich – St. Louis, USA). Todos de grau cromatográfico com pureza >99%. A água utilizada foi destilada e purificada em sistema Milli-Q (Millipore). A metodologia do padrão interno foi empregada para quantificação dos compostos analíticos. As curvas analíticas foram preparadas contendo cinco pontos, nas seguintes faixas de concentração, em mg /100 mL de álcool anidro: acetaldeído (7,5 a 35,5), acetato de etila (7,5

a 35,5), metanol (1 a 5), sec-butanol (0,5 a 12,5), n-propanol (30 a 75), iso-butanol (12 a 72,5), n-butanol (0,75 a 3,75), iso-amílico (50 a 250) e ácido acético (30 a 150) em meio hidroalcoólico (etanol 40% v/v), procurando-se reproduzir as condições da matriz analisada. Utilizou-se a regressão linear, plotando-se a relação área dos picos dos padrões/área do padrão interno versus concentração. Os coeficientes de correlação foram sempre bem próximos à unidade (Tabela 5). O 4-metil-2-pentanol (Merck) foi o padrão interno utilizado. As amostras e padrões foram previamente filtrados em filtros Millex – HV (Millipore) com membrana de PVDF (Fluoreto de Polivinilideno) de 13 mm de diâmetro e 0,45 µm de poro e injetados diretamente no cromatógrafo, em triplicata. Cada solução padrão foi inicialmente injetada de forma isolada, para identificação do tempo de retenção de cada composto.

3.6.2 Condições de cromatografia gasosa (GC-FID)

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

3.7 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

3.7.1 Reagentes e padrões

Os padrões empregados nesta análise foram: ácido gálico, 5-hidroximetilfurfural, furfural, vanilina, ácido vanílico, siringaldeído, sinapaldeído, ácido siríngico, coniferaldeído, todos adquiridos da Sigma-Aldrich – St. Louis USA, com pureza >99%. Os solventes empregados para fase móvel da cromatografia líquida e para a dissolução dos padrões analíticos foram metanol, ácido acético e etanol anidro em grau analítico HPLC, obtidos da Merck. A água utilizada como solvente da fase móvel foi proveniente de sistema de ultrapurificação Milli-Q. A metodologia do padrão externo foi empregada para quantificação dos compostos analíticos. Soluções estoque de cada padrão

analítico foram preparadas em 40% (v/v) de etanol, segundo as concentrações: 1000 mg.L⁻¹ para ácido gálico, 5-hidroximetilfurfural, vanilina e ácido siríngico; 750 mg.L⁻¹ para coniferaldeído; 500 mg.L⁻¹ para sinapaldeído e 250 mg.L⁻¹ para ácido vanílico e siringaldeído. A preparação das curvas analíticas foi feita com a diluição das soluções estoque.

As curvas analíticas foram preparadas contendo cinco pontos de concentrações em mg/L, sendo que de ácido gálico foram usadas as concentrações de 0,2 a 2,0; de 5-hidroximetilfurfural (0,15 a 1,5); de furfural (0,15 a 1,5); de ácido vanílico (0,2 a 2,0); de ácido siríngico (0,3 a 1,5); de vanilina (0,25 a 1,25); de siringaldeído (0,2 a 2,0); de coniferaldeído (0,2 a 2,0); e de sinapaldeído (0,2 a 2,0). As amostras e padrões foram previamente filtrados em filtros Millex – HV (Millipore) com membrana de PVDF de 13 mm de diâmetro e 0,45 µm de poro e injetados diretamente no cromatógrafo, em triplicata. Cada solução padrão foi inicialmente injetada de forma isolada, para identificação do tempo de retenção de cada composto. Os coeficientes de correlação foram sempre bem próximos da unidade (Tabela 4).

3.7.2 Condições de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

As análises foram realizadas em cromatógrafo Shimadzu, modelo LC-10AD, com duas bombas Shimadzu LC-20AD, degasser DGU-20 A₃, detector UV-VIS Shimadzu SPD-20A, processador de dados CBM-20A, sistema de injeção automático SIL-10AF e forno de coluna CTO-20A. O método de cromatografia líquida empregado baseou-se em procedimentos descritos por (AQUINO et al., 2006a), tendo duas fases móveis compostas de água/ácido acético (98: 2) e metanol/água/ácido acético (70: 28: 2), com fluxo total de 1,25 mL/min em gradiente de eluição. O volume de injeção foi de 20 µL. Foram utilizadas pré-coluna (Shimadzu VP-ODS, 1,0 cm x 4,6 µm) e coluna de fase reversa C-18, modelo Shim-pack VP-ODS, (25 cm x 4,6 mm x 5,0 µm) termostatizadas a 40 °C. O gradiente de eluição dos solventes e o detector UV foram programados de acordo com as condições cromatográficas descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições cromatográficas utilizadas em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

Tempo (min)	Solvente A (%v/v)	Solvente B (%v/v)	Fluxo Total (mL/min)	Comprimento de onda (nm)
0	100	0	1,25	271
6	100	0	1,25	280
25	60	40	1,25	276
34	60	40	1,25	320
37	60	40	1,25	320
40	100	0	1,25	271
45	100	0	1,25	271

Solvente A: água:ácido acético 98:2 (%v.v⁻¹). Solvente B: metanol:água:ácido acético 70:28:2 (%v.v⁻¹)

Os parâmetros analíticos das análises cromatográficas foram determinados de acordo com a relação linear simples, descrita pela equação $y = ax + b$. A determinação do limite de detecção (LD), do limite de quantificação (LQ) e o cálculo dos coeficientes de regressão das curvas analíticas (a, b e r^2), assim como o tempo de retenção obtido para cada composto, são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5- Tempo de retenção (TR), limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e coeficiente de correlação (a, b, r² das curvas analíticas) dos congêneres voláteis e de maturação

Congêneres de maturação	TR (min)	LD (mg/L)	LQ (mg/L)	A	b	r ²
Ácido gálico	6,37	0,06	0,18	1821,48	55,92	0,9906
5-HMF ^a	11,91	0,03	0,09	6071,74	89,23	0,9972
Furfural	14,09	0,03	0,09	5780,22	1032,35	0,9972
Ácido vanílico	24,01	0,05	0,15	1260,59	258,17	0,998
Ácido Siríngico	26,59	0,10	0,30	2429,59	-104,75	0,9984
Vanilina	27,07	0,07	0,21	3108,58	-87,67	0,9992
Siringaldeído	29,15	0,03	0,09	1080,26	342,27	0,9936
Coniferaldeído	34,78	0,06	0,18	4545,65	148,97	0,9976
Sinapaldeído	35,84	0,05	0,15	3218,26	102,24	0,9931
Congêneres voláteis	TR (min)	LD (mg/L)	LQ (mg/L)	A	B	r ²
Acetaldeído	1,61	0,292	0,974	0,5250	0,1191	0,9984
Acetato de etila	2,73	0,187	0,624	0,0372	0,0905	0,9936
Metanol	2,94	0,199	0,590	0,3358	7,5139	0,9984
sec-butanol	4,59	0,215	0,710	0,2355	0,0376	0,9994
n-propanol	5,75	0,217	0,720	0,2317	0,0099	0,9991
Iso-butanol	6,54	0,120	0,400	0,0206	0,0037	0,9995
n-butanol	7,32	0,061	0,200	0,1688	0,0111	0,9982
Iso-amílico	8,04	0,168	0,560	0,1766	0,0145	0,9991
Ácido acético	10,42	0,430	1,291	0,3787	0,8163	0,9982

^aHMF: hidroximetilfurfural.

3.8 Análise sensorial

As cachaças maceradas por interação com os fragmentos de madeira foram avaliadas por testes sensoriais. Para a seleção de provadores, uma ficha de recrutamento foi entregue antes das amostras e foram dispensados os indivíduos que declararam idade abaixo

de 18 anos e acima de 60 anos, peso menor que 60 kg, portadores de doenças crônicas, gravidez ou em estado de amamentação, que fizessem o uso de algum medicamento e os que não apreciavam o produto ou que o consumissem em excesso (Apêndice A).

O procedimento sensorial foi baseado em teste hedônico de aceitação (escala estruturada de 9 pontos) descrita por Moraes (1985) (Apêndice B), a qual varia, gradativamente, de 1 (desgostei extremamente) a 9 (gostei extremamente), indicando o quanto os consumidores gostaram ou desgostaram da amostra em relação aos atributos: cor, sabor, aroma e impressão global das amostras. Uma equipe formada de 150 pessoas de ambos os sexos e apreciadores do produto, composta por professores, alunos e funcionários do *campus* da ESALQ foi o painel de provadores.

Os testes foram realizados em cabines individuais do Laboratório de Análise Sensorial do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição – ESALQ/USP. Devido ao grande número de amostras (nove tratamentos) a ordem de apresentação foi feita através de blocos casualizados, onde cada provador recebeu uma sequência de três amostras, sendo 15 mL de cada tratamento em copos apropriados para cachaça, previamente codificados com números aleatórios de três dígitos. Cada amostra foi testada 50 vezes.

O projeto de análise sensorial foi aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa com Humanos da ESALQ/USP (COET/129) – Parecer disponível no anexo A.

3.9 Análise de dados

Os resultados foram interpretados por meio da análise de variância (ANOVA), utilizando-se procedimentos do programa SAS ("Statistical Analysis System"), versão 9.3. O teste de Tukey, a 5% ($P \geq 0.05$), foi aplicado para comparar as médias dos resultados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Intensidade de cor e compostos fenólicos totais

A figura 9 apresenta os valores de cor (Abs 420nm) e compostos fenólicos totais das amostras. A tabela com os valores está disponível no apêndice C. As médias das madeiras de carvalho estão apresentadas na tabela 6.

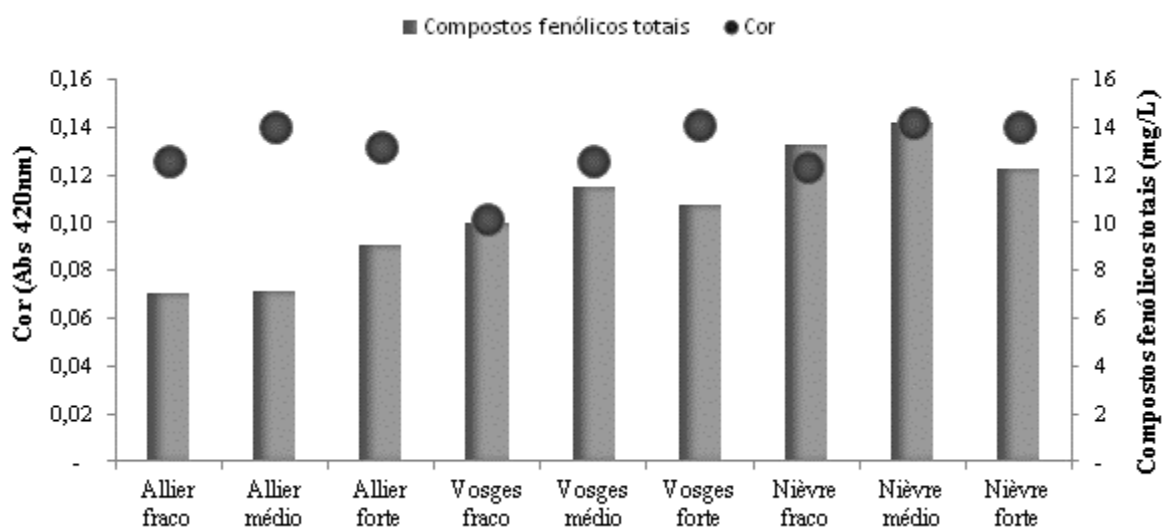


Figura 9- Coloração e concentração de compostos fenólicos totais das cachaças maturadas com interação de fragmentos de carvalhos

Tabela 6 - Médias obtidas nas análises de cor e compostos fenólicos totais das amostras de cachaças maturadas por interação de lascas de carvalho de diferentes florestas e intensidades de tosta

Amostra	Cor (absorbância a 420 nm)	Compostos fenólicos totais (equivalente mg/100 mL de ácido gálico)
Allier	0,13 a	7,69 c
Vosges	0,12 a	10,69 b
Nièvre	0,14 a	13,20 a
Média das diferentes madeiras	0,13	10,53

Análise estatística com teste Tukey $P \geq 0.05$

Após a interação com as lascas tostadas de madeira de carvalho provenientes das diferentes florestas, observou-se que as cachaças não apresentaram diferença significativa na cor, independentemente da floresta e do tratamento térmico utilizado, o que aponta a

caracterização visual da cachaça maturada em madeira de carvalho europeu sem possibilitar a identificação de carvalhos ou tostas.

Em relação aos compostos fenólicos, as diferentes tostas não influenciaram os resultados obtidos para cada madeira. No entanto, a comparação das médias indicou que a floresta Nièvre forneceu os maiores resultados, seguida da Vosges e Allier.

4.2 Análises cromatográficas

As análises cromatográficas permitiram o aprofundamento do estudo do perfil químico de congêneres voláteis e de congêneres marcadores de envelhecimento das amostras de cachaça macerada por interação com as lascas de carvalho tostadas.

A cromatografia gasosa possibilitou a identificação e quantificação de compostos voláteis que são originados na fermentação e estão presentes naturalmente em bebidas destiladas mediante o processo de destilação empregado. A análise de caracterização dos compostos voláteis da cachaça inicial (testemunha) foi realizada para a presença e quantificação dos congêneres voláteis e estão apresentadas na Tabela 7, juntamente com os resultados das demais amostras avaliadas.

Na tabela 8, apresentam-se os valores das médias obtidas para os compostos de cada madeira, a cachaça testemunha, a média total das amostras e o limite estabelecido pela legislação vigente.

Tabela 7- Congêneres voláteis (mg/100 mL de álcool anidro) e desvio padrão das cachaça maturadas por interação de lascas de carvalho de diferentes florestas e intensidades de tosta

Amostra	Intensidade da tosta	Aldeído (acetaldeído)	Ésteres (acetato de etila)	Metanol	Sec-butanol	n-propanol	isobutanol	n-butanol	Álcool isoamílico	Álcoois superiores ^a	Acidez volátil (ácido acético)	Furfural + HMF ^b	Total de congêneres voláteis ^c
Testemunha		13,78 a ±0,67	13,20 a±0,15	1,7a±0,19	<LD	44,20a±7,46	64,99a±5,57	<LD	182,18a±22,36	291,36a±35,38	45,91a±0,80	<LD	363,50a±32,62
ALLIER	Fraca	13,87 a ±0,13	13,83 a±0,50	1,84a±0,26	<LD	47,88a±2,67	62,78a±1,81	<LD	178,74a±2,12	289,40a±5,71	45,19a±2,02	0,34	360,79a±6,11
	Média	13,48 a ±0,51	12,70 a±0,81	1,58a±0,57	<LD	47,81a±1,43	63,40a±1,48	<LD	176,83a±5,41	288,04a±8,18	45,50a±1,35	0,48	360,62a±7,63
	Forte	13,46 a ±0,28	13,38 a±0,39	1,83a±0,14	<LD	46,08a±0,70	62,81a±1,95	<LD	173,73a±5,91	282,63a±4,16	44,15a±0,74	0,30	352,07a±4,54
	Fraca	13,19 a ±1,85	13,60a±2,65	1,69a±0,17	<LD	45,96a±0,53	62,74a±1,19	<LD	172,52a±1,67	281,22a±2,58	45,97a±0,94	0,16	351,45a±3,83
VOSGES	Média	13,42 a ±0,07	14,60a±0,13	1,90a±0,10	<LD	44,98a±0,48	64,03a±0,94	<LD	171,33a±4,82	280,34a±3,94	47,84a±1,38	0,16	354,40a±4,51
	Forte	12,90 a ±0,45	14,58a±0,25	1,81a±0,41	<LD	44,67a±1,23	62,82a±1,46	<LD	173,10a±4,13	280,59a±3,77	45,69a±0,63	0,26	352,19a±4,42
	Fraca	13,04 a ±0,57	13,98a±0,91	1,88a±0,35	<LD	45,58a±2,78	62,69a±0,72	<LD	172,54a±3,19	280,81a±6,37	45,69a±0,60	0,26	355,82a±6,49
NIÈVRE	Média	12,52 a ±1,32	13,30a±2,47	1,98a±0,13	<LD	45,46a±2,36	61,06a±2,74	<LD	171,67a±3,45	278,19a±1,50	47,23a±0,69	0,44	349,72a±2,63
	Forte	13,27 a ±0,19	14,33a±0,56	2,01a±0,13	<LD	47,31a±0,68	63,04a±0,91	<LD	172,19a±3,55	282,54a±4,68	46,80a±1,81	0,32	355,19a±2,52

a: resultados não diferentes estatisticamente (teste Tukey $P \geq 0,05$)

^a soma de 1-propanol, isobutanol e álcool isoamílico

^b soma de furfural e 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) determinados por cromatografia líquida (CLAE)

^c soma de aldeído, ésteres, álcoois superiores, acidez volátil, furfural e 5-hidroximetilfurfural

<LD abaixo do limite de detecção definido pelo método

Tabela 8- Média dos congêneres voláteis (mg/100 mL de álcool anidro) das cachaça maturadas por interação de lascas de carvalho de diferentes florestas e intensidades de tosta

Amostra	Aldeído (acetaldeído)	Ésteres (acetato de etila)	Metanol	Sec-butanol	n-propanol	isobutanol	n-butanol	Álcool isoamílico	Álcoois superiores ^a	Acidez volátil (ácido acético)	Furfural + HMF ^b	total de congêneres voláteis ^c
Testemunha	13,78±0,67	13,20±0,15	1,7±0,19	<LD	44,20±7,46	64,99±5,57	<LD	182,18±22,36	291,36±35,38	45,91±0,80	<LD	363,50±33,25
Allier	13,60	13,33	1,75	<LD	47,26	63,00	<LD	176,44	286,69	45,61	0,37	357,86
Vosges	13,17	14,27	1,80	<LD	45,20	63,20	<LD	172,32	280,72	46,59	0,19	353,05
Nièvre	12,94	13,88	1,95	<LD	46,12	62,26	<LD	172,13	280,51	46,57	0,34	352,30
Média total	13,29	13,76	1,83	<LD	45,99	63,04	<LD	174,48	283,51	46,30	0,30	355,31
Legislação ^d	max 30	max 200	max 20	max 10	–	–	max 3	–	max 360	max 150	max 5	200–650

^a soma de 1-propanol, isobutanol e álcool isoamílico

^b soma de furfural e 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) determinados por cromatografia líquida (CLAE)

^c soma de aldeído, ésteres, álcoois superiores, acidez volátil, furfural e 5-hidroximetilfurfural

^d Brasil, 2005

<LD abaixo do limite de detecção definido pelo método

De acordo com os resultados obtidos, as amostras apresentaram todos os congêneres voláteis dentro dos limites estabelecidos pelo Padrão de Identidade e Qualidade (PIQ) da cachaça ou aguardente de cana (BRASIL, 2005). Os diferentes tratamentos e as madeiras de carvalho não apontaram influência na concentração de congêneres voláteis da cachaça após a interação com as lascas.

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) permitiu a identificação dos compostos fenólicos de baixo peso molecular que são apontados como congêneres de maturação, indicadores de qualidade e marcadores em destilados envelhecidos (CONNER; PATERSON; PIGGOTT, 1989; DELGADO; GÓMEZ-CORDOVÉS; VILLARROYA, 1990; DIAS; MAIA; NELSON, 1998; AQUINO; NASCIMENTO; RODRIGUES, 2006b). Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 9. Na tabela 10 estão apresentados os resultados das médias obtidas de cada madeira e a média total das amostras estudadas. A presença de todos os compostos buscados pela metodologia foi detectada nas amostras.

Tabela 9- Congêneres de maturação (mg/L) e desvio padrão das cachaças maturadas por interação de lascas de carvalho de diferentes florestas e intensidades de tosta

Amostra	Intensidade da tosta	Ácido galico	5-HMF	Furfural	Ácido Vanílico	Ácido Siríngico	Vanilina	Siringaldeído	Coniferaldeído	Sinapaldeído	Total*
Testemunha		ND	<LD	<LD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LD
ALLIER	Fraca	0,28 a ± 0,01	0,09 a ± 0,03	0,26 b ± 0,02	0,17 ab ± 0,08	0,20 b ± 0,07	0,30 b ± 0,03	0,03 b ± 0,01	0,12 b ± 0,03	0,31 c ± 0,04	1,76 c
	Média	0,29 a ± 0,04	0,10 a ± 0,04	0,36 a ± 0,03	0,07 b ± 0,04	0,27 ab ± 0,01	0,33 b ± 0,02	0,03 b ± 0,05	0,13 b ± 0,02	0,51 b ± 0,04	2,09 b
	Forte	0,34 a ± 0,02	0,11 a ± 0,05	0,21 c ± 0,01	0,26 a ± 0,09	0,32 a ± 0,01	0,46 a ± 0,03	0,29 a ± 0,05	0,34 a ± 0,01	0,90 a ± 0,05	3,23 a
VOSGES	Fraca	0,07 a ± 0,01	0,05 a ± 0,03	0,12 b ± 0,02	0,23 a ± 0,04	0,23 b ± 0,04	0,21 b ± 0,01	0,15 b ± 0,05	0,10 b ± 0,03	0,10 b ± 0,03	1,26 b
	Média	0,10 a ± 0,03	0,05 a ± 0,02	0,13 b ± 0,02	0,18 a ± 0,07	0,27 b ± 0,02	0,25 b ± 0,02	0,14 b ± 0,03	0,08 b ± 0,04	0,16 b ± 0,02	1,36 b
	Forte	0,16 a ± 0,04	0,06 a ± 0,02	0,20 a ± 0,04	0,17 a ± 0,04	0,47 a ± 0,01	0,60 a ± 0,03	0,43 a ± 0,04	0,47 a ± 0,05	1,34 a ± 0,06	3,90 a
NIÈVRE	Fraca	0,08 b ± 0,03	0,03 b ± 0,02	0,28 a ± 0,09	0,32 a ± 0,13	0,24 b ± 0,04	0,21 c ± 0,02	0,13 a ± 0,08	0,08 c ± 0,02	0,13 b ± 0,01	1,50 b
	Média	0,32 a ± 0,06	0,10 a ± 0,03	0,34 a ± 0,04	0,24 a ± 0,08	0,26 b ± 0,0	0,30 b ± 0,05	0,07 a ± 0,02	0,19 b ± 0,02	0,53 a ± 0,05	2,35 a
	Forte	0,16 b ± 0,03	0,12 a ± 0,03	0,22 a ± 0,07	0,13 a ± 0,03	0,35 a ± 0,02	0,42 a ± 0,02	0,21 a ± 0,02	0,39 a ± 0,02	0,58 a ± 0,02	2,58 a

* soma de todos os congêneres de maturação

Letras minúsculas: análise estatística (teste Tukey $P \geq 0.05$)

ND: não determinado

<LD: abaixo do limite de detecção definido pelo método

Tabela 10 - Médias dos congêneres de maturação (mg/L) e desvio padrão das cachaça maturadas por interação de lascas de carvalho de diferentes florestas e intensidades de tosta

Amostras	Ácido galico	5-HMF	Furfural	Ácido Vanílico	Ácido Siríngico	Vanilina	Siringaldeído	Coniferaldeido	Sinapaldeído	Total*
Allier	0,30 A	0,11A	0,27 A	0,16 A	0,26 A	0,36 A	0,10 A	0,20 A	0,57 A	2,36 A
Vosges	0,11 C	0,05 B	0,15 B	0,19 A	0,32 A	0,35 A	0,24 A	0,21 A	0,53 A	2,16 A
Nièvre	0,19 B	0,08 AB	0,28 A	0,23 A	0,28 A	0,31 A	0,13 A	0,22 A	0,41 A	2,14 A
Média total das amostras	0,20	0,08	0,23	0,20	0,29	0,34	0,16	0,21	0,50	2,22

* soma de todos os congêneres de maturação

Letras maiúsculas: análise estatística (teste Tukey $P \geq 0.05$) entre as médias obtidas das diferentes madeiras de carvalho

4.2.1 Efeito da procedência das madeiras de carvalho

Quando se comparam as médias obtidas das diferentes madeiras no total dos compostos marcadores de envelhecimento, não são observadas diferenças significativas. Independentemente da tosta, a soma dos congêneres de maturação das madeiras Allier foi 2,36 mg/L, Vosges apresentou soma de 2,16 mg/L e Nièvre 2,14 mg/L. As concentrações obtidas dos compostos derivados da lignina (ácido vanílico, ácido sirínico, siringaldeído, vanilina, coniferaldeído e sinapaldeído) não se mostram relevantes para validar a preferência entre uma das madeiras diante das demais estudadas, quando se trata apenas da concentração total destas moléculas marcadoras de envelhecimento. Considerando que as madeiras são provenientes da mesma tanoaria e sofreram os mesmos processos de maturação ao ar livre e tosta, podemos apontar a importância da padronização dos métodos de fabricação utilizados, que ofereceram condições semelhantes às madeiras, mesmo sendo de origens diferentes.

De acordo com as figuras 10 e 11, podemos identificar o efeito das diferentes madeiras de carvalho em cada composto analisado, relacionando as médias obtidas dos resultados, desconsiderando as intensidades de tosta.

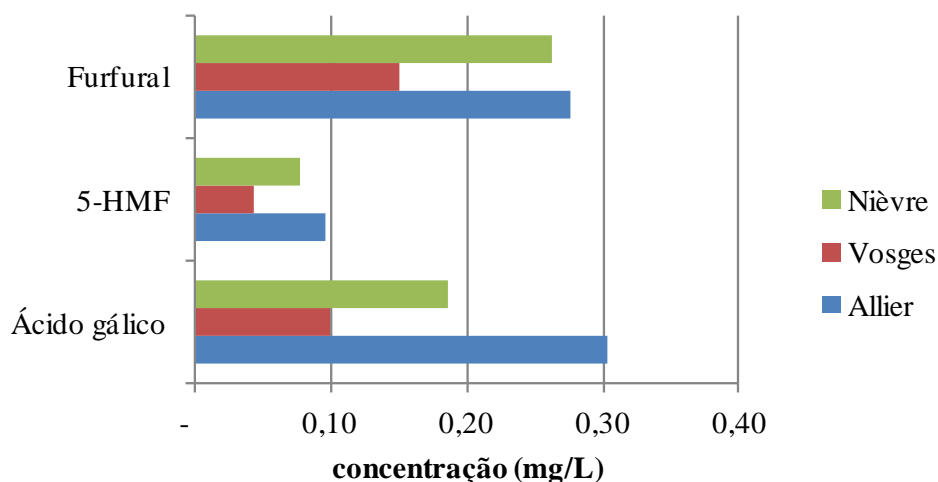


Figura 10- Concentrações dos compostos furfural, 5-hidroximetilfurfural e ácido gálico em cachaaças maturadas com lascas de carvalho de diferentes florestas

As cachaaças que receberam as lascas de madeira de Vosges apresentaram os menores resultados para furfural, 5-hidroximetilfurfural e ácido gálico. O ácido gálico foi

encontrado em maior concentração na madeira de Allier e o furfural foi semelhante em carvalhos de Nièvre e de Allier.

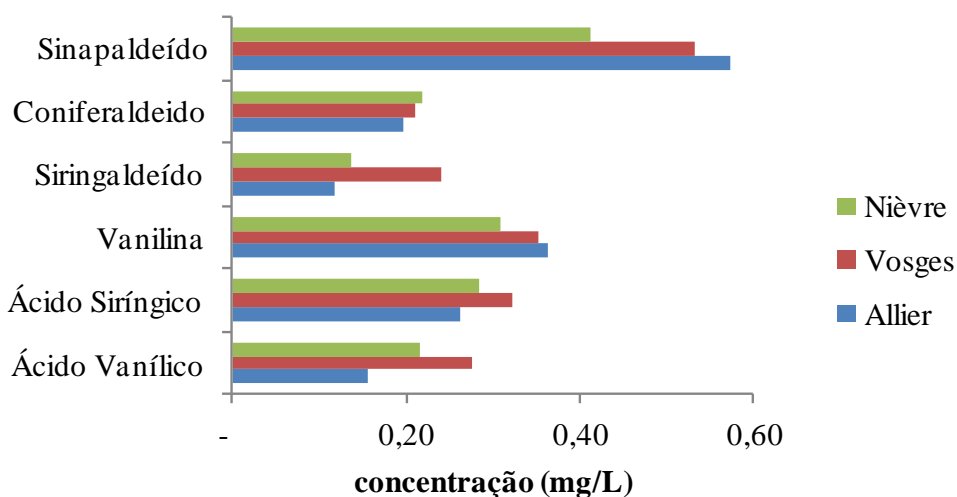


Figura 11- Concentrações dos compostos derivados da lignina presentes em cachacas maturadas com lascas de carvalho de diferentes florestas

De acordo com os compostos marcadores de envelhecimento e derivados da lignina, não foram observadas diferenças entre as médias para cada madeira de carvalho. O sinapaldeído destacou-se como composto predominante em todas as amostras analisadas. A vanilina é o segundo composto mais abundante nas cachacas maturadas. Coniferaldeído, siringaldeído, ácido siríntrico e vanílico foram também encontrados em todas as amostras em concentrações semelhantes.

Muitos estudos têm focado nas particularidades entre espécies de madeiras e florestas de proveniência destas madeiras (HALE et al., 1999; GOLDCHMIDT 1999; SINGLETON, 1995). No entanto, dois parâmetros de maior relevância podem ser enfatizados quando se comparam barris produzidos de madeiras e tanoarias diferentes, a maturação ou “*seasoning*” da madeira ao ar livre e a tosta aplicada na produção e ao final do processo de fabricação dos barris.

Goldschmidt (1999) comparou barris produzidos por quatro tanoarias e madeiras provenientes das florestas francesas de Allier, Tronçais, Vosges e Nevers (*Quercus petrae*) visando a verificar o fator de maior influência no envelhecimento de vinhos Chardonnay: origem geográfica ou modo de produção dos barris. Mediante testes sensoriais de preferência e triangulares, concluiu que as tanoarias propiciaram maior diferença sensorial pelo modo de produção dos barris do que a origem geográfica dos

carvalhos. Seus resultados sugerem que a diferença entre os barris decorre em sua maior parte nas técnicas manuais utilizadas pelas diferentes tanoarias nos processos de maturação e da secagem da madeira e tostas, as quais devem ser bem controladas de modo a preservar a identidade das florestas.

Segundo Hale et al. (1999) os resultados obtidos em pesquisas com toneis de carvalho americano (*Quercus alba*) foram também resultantes de parâmetros de produção, principalmente maturação da madeira e tosta. Ambas as etapas exercem papéis críticos no desenvolvimento do flavor. Investigaram também a interação entre a duração do processo de maturação da madeira com os níveis de tostas empregados, juntamente com algumas características morfológicas que podem estar associadas. Seus resultados mostraram que o tempo de maturação da madeira exerceu forte influência nos mecanismos de formação de flavor durante a tosta.

Por outro lado, Pérez-Coello, Sanz e Cabezudo (1999), analisando por espectrofotometria de massas, trinta e nove compostos presentes em extratos hidroalcoólicos de carvalhos franceses provenientes das florestas de Allier, Central e Vosges. Observaram possível distinção de acordo com a concentração dos compostos oriundos da madeira. Siringaldeído e vanilina foram os mais abundantes nas amostras; coniferaldeído, sinapaldeído e seus álcoois estiveram presentes em todos os extratos analisados. Semelhanças foram observadas entre os carvalhos de Allier e Central, enquanto que Vosges apresentou resultados distintos, possivelmente devido à localização geográfica destas florestas.

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

De acordo com a literatura, o envelhecimento em barris de carvalho geralmente fornece à bebida maior concentração dos congêneres de maturação quando se compara com o uso de lascas. O período de residência nos barris, bem como suas condições de uso, exercem influência na extração. O presente estudo possibilitou a extração de congêneres de maturação dos fragmentos de carvalho, porém o período utilizado (15 dias) e a concentração da madeira podem ter conduzido ao esgotamento dos compostos presentes nas condições empregadas (BORTOLETTO; ALCARDE, em

elaboração). Talvez o emprego de uma maior concentração de lascas possa oferecer a cachaça macerada com maiores concentrações de congêneres marcadores de maturação.

4.2.2 Efeito da intensidade de tosta nas diferentes madeiras de carvalho

As três madeiras provenientes das diferentes florestas foram analisadas quanto ao grau de tosta. De maneira geral, todos os compostos (ácido gálico, 5-hidroxiacetilfurfural, furfural, ácido vanílico, ácido siríngico, vanilina, siringaldeído, coniferaldeído e sinapaldeído) aumentaram de forma significativa de acordo com o aumento da intensidade das tostas aplicadas.

O uso de elevadas temperaturas no tratamento do carvalho está associado com decréscimo da produção de derivados da hemicelulose e um aumento de derivados do furfural, exceto quando a temperatura é muito elevada e causa a polimerização de furfurais, determinada pela insolubilidade de resinas. A secagem, maturação e tosta do barril podem mascarar essas diferenças e também ampliá-las, sendo que para a comparação química e sensorial de diferentes madeiras ou florestas, devem ser utilizados os mesmos parâmetros iniciais (MARCO, et al. 1994).

Os tipos e intensidades de tosta do barril não contam, de maneira detalhada, com um processo padrão. Esse processo depende das técnicas particulares de cada tanoaria. Ao comparar barris de diferentes tanoarias, esta particularidade deve ser considerada.

A intensidade de degradação térmica influencia as características físicas da madeira, por aumentar a porosidade e a superfície, além de modificar as características químicas, que geram novos compostos e facilitam a extração pela bebida. O destilado em interação com a madeira tem suas características sensoriais transformadas, aumentando sua complexidade aromática (CHATONNET; BOIDRON, 1989).

Os compostos marcadores de envelhecimento são analisados separadamente de acordo com a proveniência da madeira de carvalho e a intensidade da tosta aplicada.

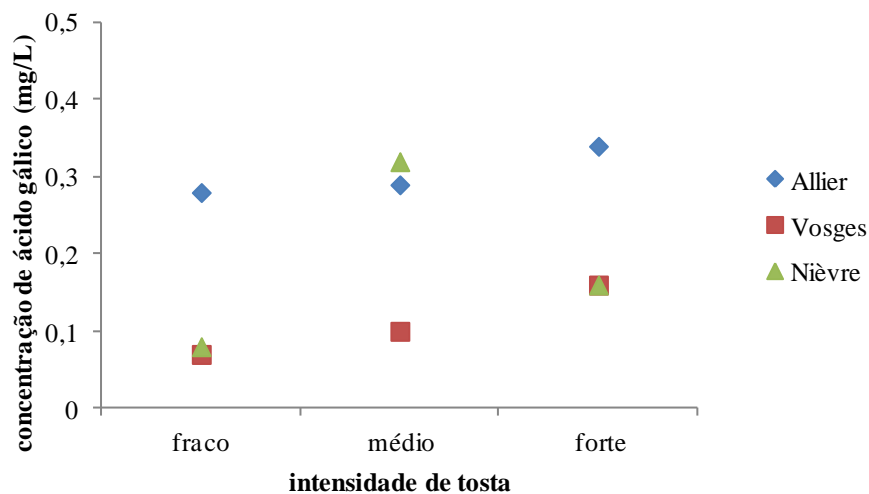


Figura 12- Efeito da intensidade de tosta na concentração de ácido gálico (mg/L) em cachaça maturada por interação com as lascas de carvalho

As maiores concentrações de ácido gálico foram obtidas em cachaças maturadas com lascas de carvalho de Allier com tosta forte (0,34 ppm), carvalho de Nièvre em tosta média (0,32 ppm) e carvalho de Allier com tosta fraca e média. E as menores concentrações obtidas foram em amostras maturadas com carvalho de Vosges (Figura 12).

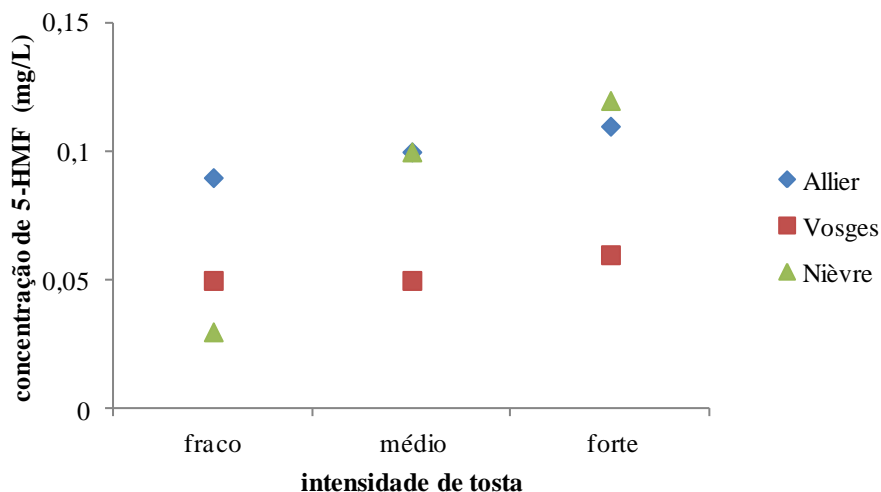


Figura 13 - Efeito da intensidade de tosta na concentração de 5-hidroximetilfurfural (mg/L) em cachaça maturada por interação com as lascas de carvalho

Os maiores valores de 5-hidroximetilfurfural foram encontrados em carvalhos de Nièvre e de Allier com tosta forte. A intensidade da tosta indicou efeito positivo com o acréscimo na concentração nas amostras em tosta média e forte no

carvalho Nièvre. O carvalho Allier mostrou as maiores concentrações deste composto independentemente da tosta (Figura 13).

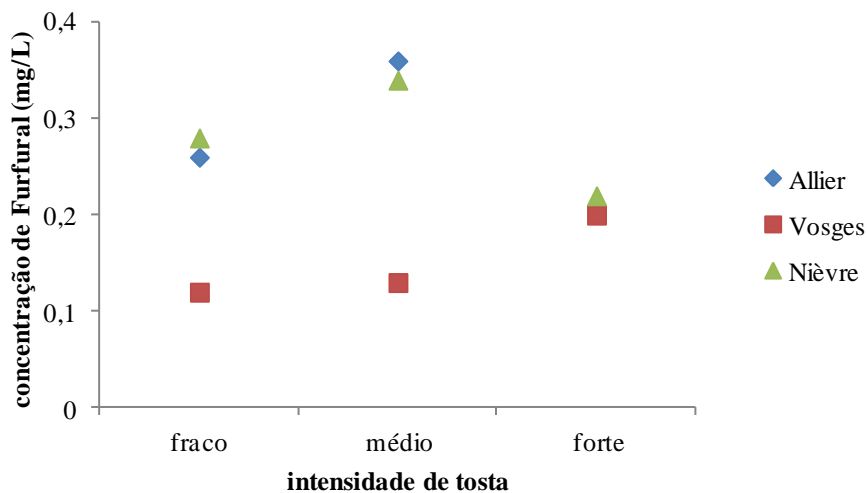


Figura 14 - Efeito da intensidade da tosta na concentração de furfural (mg/L) em cachaça maturada por interação com as lascas de carvalho

As maiores respostas em relação ao furfural foram apresentadas em carvalhos de Allier e de Nièvre médio, que apontaram o mesmo comportamento em relação a cada tratamento. Todas as florestas em tosta forte obtiveram praticamente o mesmo resultado. Carvalhos de Vosges apresentaram os menores resultados independentemente da tosta (Figura 14).

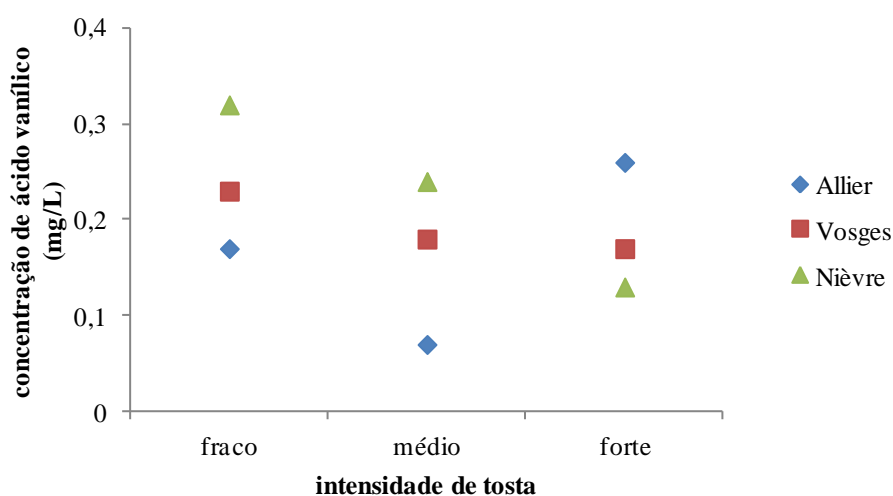


Figura 15 - Efeito da intensidade da tosta na concentração de ácido vanílico (mg/L) em cachaça maturada por interação com as lascas de carvalho

A tosta forte foi relacionada com o aumento do teor de ácido vanílico apenas para carvalho de Allier. Estatisticamente, para carvalhos de Vosges e de Nièvre não houve diferenças entre os resultados obtidos (Figura 15).

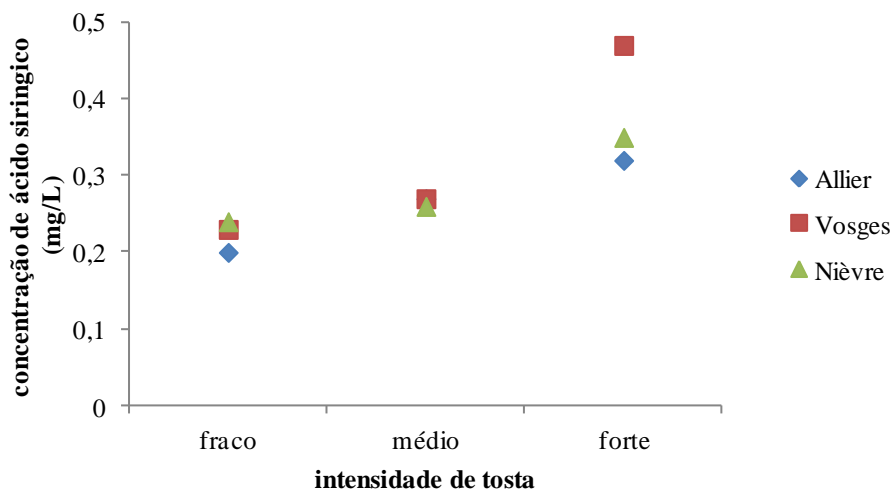


Figura 16 - Efeito da intensidade da tosta na concentração de ácido siríngico (mg/L) em cachaça maturada por interação com as lascas de carvalho

O resultado sobre ácido siríngico (0,47 ppm) encontrado em carvalho de Vosges com tosta forte foi o maior resultado alcançado. O efeito da intensidade da tosta forte foi representativo nas três madeiras quando se comparam às tostas média e fraca. Em todas as amostras, as tostas fraca e média permaneceram iguais e a tosta forte, mais elevada (Figura 16).

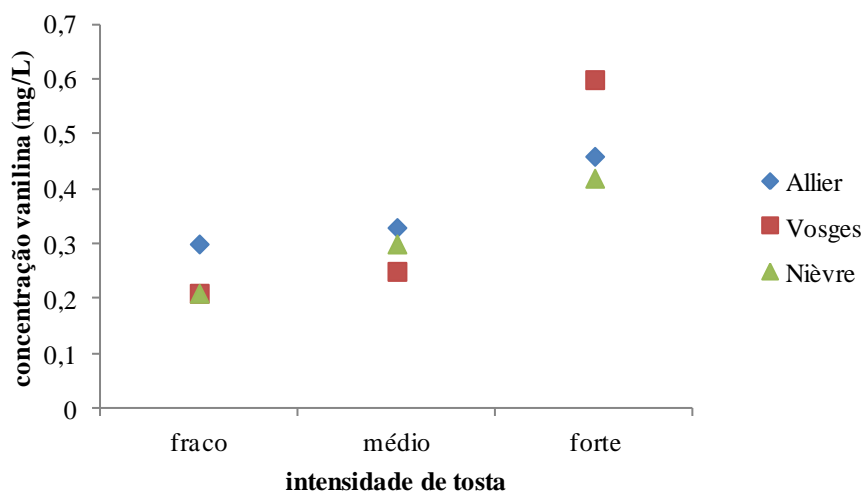


Figura 17 - Efeito da intensidade da tosta na concentração da vanilina (mg/L) em cachaça maturada por interação com as lascas de carvalho

Carvalho de Vosges com tosta forte cedeu a maior concentração de vanilina entre as amostras. Todas as cachaças estudadas tiveram um aumento significativo de vanilina com a aplicação da tosta forte da madeira. Somente em madeira de Nièvre a tosta fraca cedeu menores concentrações que a tosta média. As demais madeiras não apresentaram diferença entre as tostas fraca e média. (Figura 17).

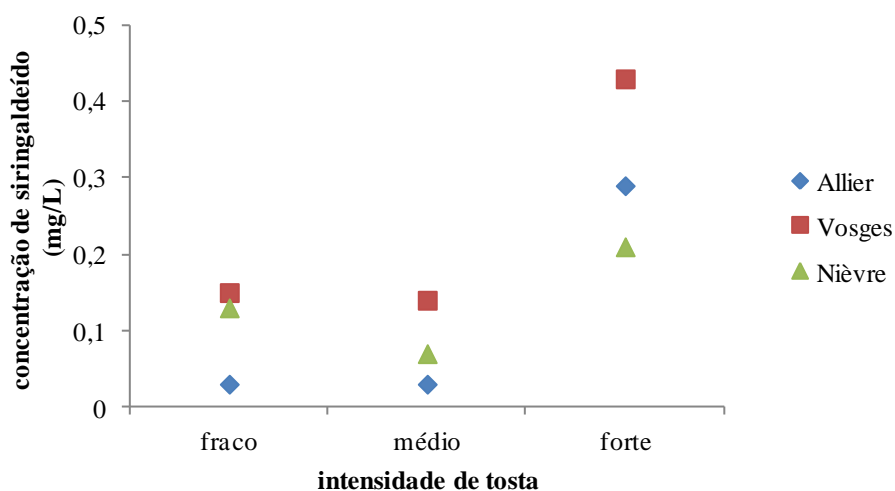


Figura 18 - Efeito da intensidade da tosta na concentração de siringaldeído (mg/L) em cachaças maturada por interação com as lascas de carvalho

A tosta forte em madeira de carvalho de Vosges propiciou a maior concentração de siringaldeído à cachaça (0,43 ppm). O efeito da tosta forte foi notado nos carvalhos de Allier e de Vosges. Para o carvalho de Nièvre a tosta não demonstrou efeito significativo. (Figura 18).

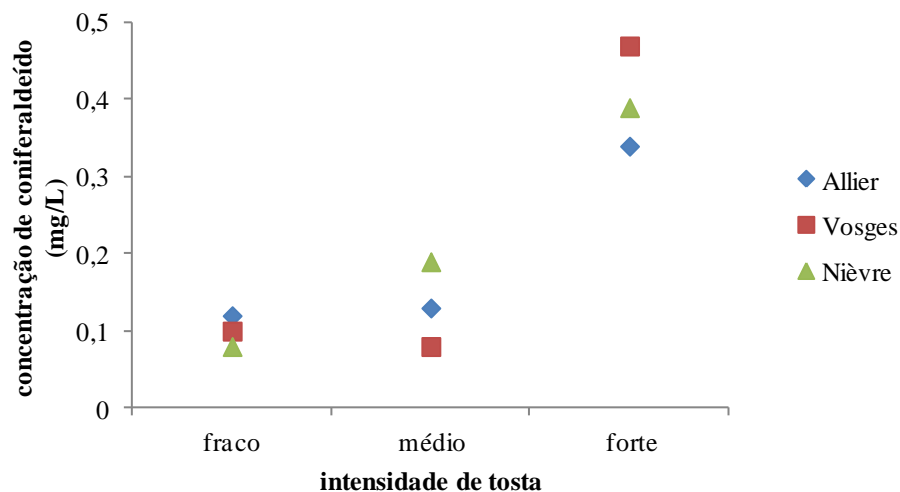


Figura 19 - Efeito da intensidade da tosta na concentração de coniferaldeído (mg/L) em cachaça maturada por interação com as lascas de carvalho

A cachaça que interagiu com carvalho de Vosges tratado em tosta forte apresentou a maior concentração de coniferaldeído. A aplicação da tosta forte foi significativa para a ampliação da concentração deste composto em todas as madeiras. Em carvalhos de Allier e Vosges não houve diferença para a concentração dos compostos nos tratamentos térmicos com intensidades fraca e média. A madeira de Nièvre respondeu gradualmente à intensidade de tosta aplicada (Figura 19).

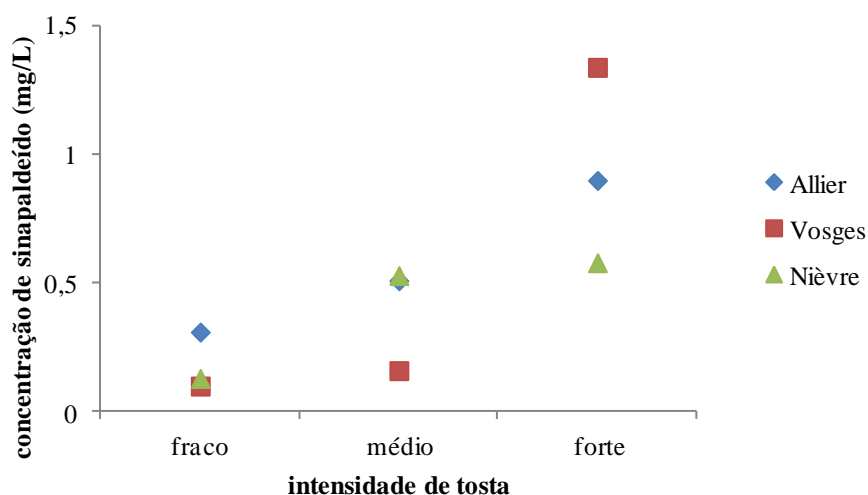


Figura 20 - Efeito da intensidade da tosta na concentração de sinapaldeído (mg/L) em cachaça maturada por interação com as lascas de carvalho

A maior concentração de sinapaldeído foi observada também na cachaça oriunda de carvalho de Vosges com tosta forte. Todas as madeiras tiveram a concentração

deste composto acrescida com a tosta forte. Tostas fraca e média não surtiram efeito em carvalho de Vosges e de Nièvre, porém o de Allier respondeu gradualmente com relação à intensidade aplicada (Figura 20).

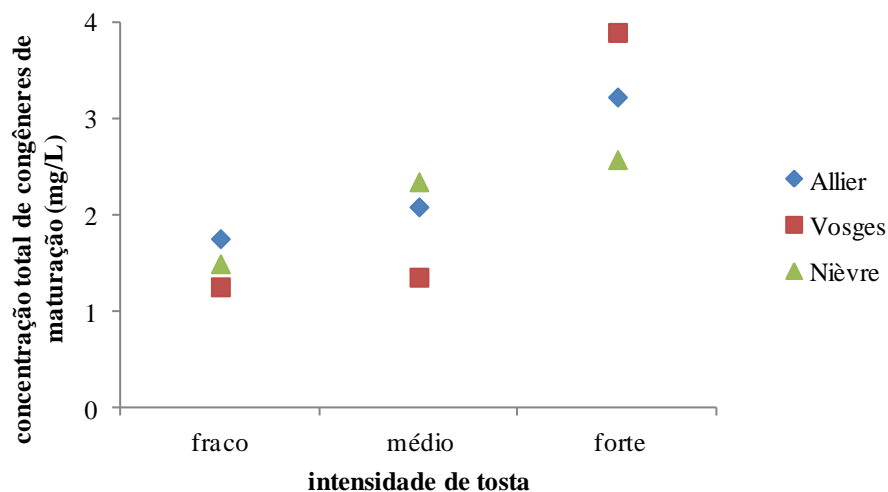


Figura 21 - Efeito da intensidade da tosta na concentração total de congêneres de maturação (mg/L) em cachaça maturada por interação com as lascas de carvalho

De maneira geral, a tosta forte provocou aumento significativo com relação à soma de todos os congêneres de maturação, mostrando-se superior principalmente nos carvalhos de Vosges e de Allier. No carvalho de Allier a tosta forte aumentou gradativamente a concentração total desses congêneres. Em carvalho de Vosges o maior resultado foi obtido com a tosta forte, e resultados semelhantes foram observados com as tostas fraca e média. Em carvalho de Nièvre, maiores concentrações foram alcançadas com as tostas média e forte. As médias de cada floresta não apontaram diferenças entre si para o teor total de congêneres de maturação (Figura 21).

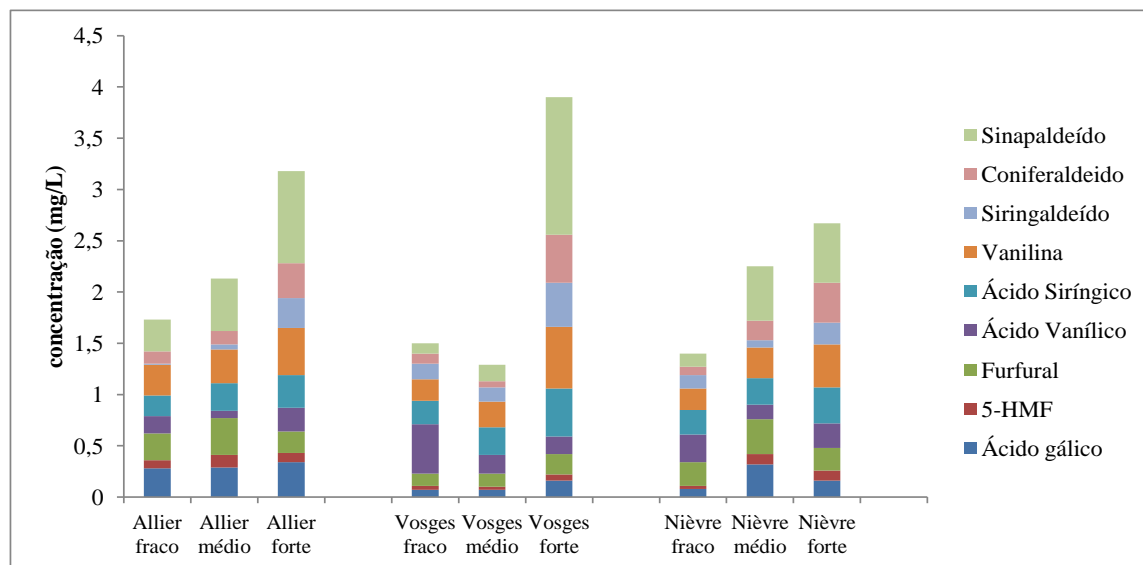


Figura 22 - Congêneres de maturação em cada tratamento de cachaaças maturadas por interação de lascas de carvalho de diferentes florestas e intensidades de tosta

Nas cachaaças maturadas, o ácido siríntrico, a vanilina, o siringaldeído, o coniferaldeído e o sinapaldeído aumentaram em todos os carvalhos com aplicação da tosta forte. Porém as médias obtidas das três intensidades de tosta de cada floresta não apontaram diferenças, mostrando que a geração destes compostos é influenciada somente pela intensidade de tosta, e não pelos tipos de carvalho estudados (Figura 22).

O carvalho de Vosges com tosta forte cedeu as maiores concentrações de ácido siríntrico, vanilina, siringaldeído, coniferaldeído e sinapaldeído para as cachaaças, indicando a combinação madeira/tratamento térmico que permitiu a maior extração destes congêneres de maturação pela bebida.

Campos et al., (2004), estudaram a influência do tratamento térmico de carvalho e de madeiras regionais (Bálsamo e Amburana) e a adição de seus extratos em cachaaça. As concentrações de vanilina, ácido siríntrico e vanílico, siringaldeído, coniferaldeído e sinapaldeído determinadas por HPLC/CLAE foram usadas como parâmetros da tosta. Os resultados permitiram concluir que cada tipo de madeira deve ter suas condições de tratamento térmico adequadas para poder ser aplicada no envelhecimento de cachaaças.

Segundo Hale et al. (1999) concentrações elevadas de compostos derivados das macromoléculas da madeira são fornecidos principalmente em tosta média. Altas temperaturas aplicadas na madeira destroem uma porção destes compostos enquanto

temperaturas abaixo de 200°C não causam grandes perdas. Assume-se em seu trabalho que a tosta média é relativa às temperaturas abaixo de 200°C.

Sarni et al. (1990) observaram que nos extratos de carvalho francês maturados por 36 meses, as estruturas de blocos guaiacil (G) tiveram menor estabilidade térmica que as estruturas de siringil (S), aumentando-se a relação G:S em temperaturas abaixo de 190°C.

O ácido vanílico está normalmente presente em bebidas alcoólicas envelhecidas e é produzido pela oxidação da vanilina. A formação da vanilina durante a tosta é um processo oxidativo, estando relacionado com a intensidade de tosta. A vanilina e o siringaldeído são os aldeídos fenólicos mais abundantes na estrutura da lignina (HALE et al., 1999) e, portanto, mais abundantes que os demais compostos nas bebidas envelhecidas.

No presente estudo os compostos mais abundantes, em média, nas madeiras foram o sinapaldeído (0,50 ppm), seguido da vanilina (0,34 ppm). A vanilina esteve sempre presente entre as maiores concentrações das cachaças maturadas por interação com as lascas.

Arapitsas et al. (2004) estudaram as diferenças entre o envelhecimento de vinhos em toneis e a maturação de vinhos por interação com fragmentos de carvalho. Os compostos analisados foram vanilina, guaiacol, “*whisky-lactona*”, eugenol, furfural e siringaldeído, os quais possuem características olfativas. O estudo possibilitou distinção entre as duas metodologias de maturação da bebida. As concentrações de siringaldeído, vanilina, guaiacol e furfural foram maiores nos vinhos tratados com lascas quando comparado com os que foram envelhecidos nos barris.

As variações do *flavor* e dos compostos extraíveis da madeira de diferentes florestas podem ser relevantes para a maturação de bebidas alcoólicas. Mosedale, Puech e Feuillat (1999) avaliaram a concentração de congêneres de maturação em extratos hidroalcoólicos de duas florestas francesas, Tronçais e Limousin. O tratamento térmico destas amostras possibilitou diferenciação de acordo com a quantidade de elagitaninos encontrados nas amostras. A coloração obtida por madeira de Tronçais foi mais clara que a obtida com carvalho de Limousin, apresentando também menor concentração de compostos derivados da lignina. O estudo mostrou que diferentes madeiras de carvalho podem responder de diversas formas para a concentração de compostos extraíveis derivados da lignina, mesmo em tratamentos térmicos idênticos.

4.2.3 Predominâncias de congêneres de maturação

A análise da predominância de congêneres de maturação nas amostras avaliadas apontou possíveis correlações entre concentrações dos compostos e a intensidade da tosta, segundo a particularidade de cada madeira de carvalho estudada (Tabela 11).

Tabela 11 - Congêneres de maturação predominantes em cada tratamento com cachaças maturadas por interação de lascas de carvalho de diferentes florestas e intensidades de tosta

Amostra e intensidade da tosta	Congêneres de maturação predominantes	Quantidade (mg/L)
Allier fraca	Ácido gálico	0,28
Vosges fraca	Ácido vanílico	0,48
Nièvre fraca	NR	NR
Allier média	Ácido gálico	0,29
	Furfural	0,36
Vosges média	NR	NR
Nièvre média	Ácido gálico	0,32
	Furfural	0,34
Allier forte	Ácido gálico	0,34
	Vanilina	0,46
	Siringaldeído	0,29
	Coniferaldeído	0,34
	Sinapaldeído	0,90
Vosges forte	Ácido Siríngico	0,47
	Vanilina	0,60
	Siringaldeído	0,43
	Coniferaldeído	0,47
	Sinapaldeído	1,34
Nièvre forte	Vanilina	0,42
	Coniferaldeído	0,39

NR: não representativo (não houve congêneres em predominância perante aos demais tratamentos)

Com a aplicação da tosta fraca nos diferentes carvalhos, prevaleceram os ácidos gálico e vanílico. Com tostas médias, a predominância continuou apenas para ácido gálico e o furfural. Com a tosta forte, as madeiras apresentaram altas concentrações de marcadores derivados da degradação térmica da lignina. Vanilina e coniferaldeído estiveram presentes nos três carvalhos com tosta forte, declarando ser independente da madeira e estar correlacionado com a intensidade da tosta caracterizada pelo acionamento da via de oxidação do bloco guaiacil. Siringaldeído e sinapaldeído predominaram em carvalhos de Allier e de Vosges, caracterizando também a via oxidativa do bloco siringil. O ácido gálico foi predominante em carvalho de Allier, enquanto o ácido siríngico foi majoritário em carvalho de Vosges. O carvalho de Nièvre não se distinguiu pela presença de algum composto característico.

Com relação à ampla concentração de congêneres de envelhecimento presente em carvalho de Vosges e de Allier com tosta forte, podemos supor que há maior complexidade aromática em cachaça macerada nessas condições. Contudo, é possível conseguir variação e equilíbrio na bebida macerada por uso de fragmentos de carvalho de origens distintas combinando intensidades de tosta.

Há evidência que a madeira de carvalho aporta complexidade e qualidade aos destilados. No entanto, o efeito do uso de diferentes intensidades de tosta da madeira na maturação da cachaça ainda é pouco conhecido. Esta metodologia poderá vir a ser aplicada com o mérito de ampliar e diversificar sabores e aromas, podendo induzir resultados favoráveis ao aprimoramento da qualidade da bebida brasileira.

4.3 Análise sensorial

A análise sensorial de aceitação foi realizada para complementar a avaliação das metodologias de maceração da cachaça estudada. A tabela 12 apresenta os resultados obtidos com a análise sensorial das cachaças de acordo com a intensidade de tosta aplicada, e segundo os parâmetros de análise (cor, sabor, aroma e impressão global).

Tabela 12 - Resultados obtidos na análise sensorial de aceitação das amostras de cachaças maturadas por interação de lascas de carvalho de diferentes florestas e intensidades de tosta

Amostra	Intensidade da tosta	Codificação	Cor	Sabor	Aroma	Impressão global
ALLIER	Fraca	312	8,09 a ± 1,34	7,73 a ± 1,08	7,45 a ± 1,12	7,64 a ± 1,52
	Média	164	7,70 a ± 0,72	8,00 a ± 1,13	7,60 a ± 1,73	8,25 a ± 1,74
	Forte	452	7,00 a ± 1,29	7,10 a ± 1,21	7,20 a ± 1,42	7,60 a ± 1,75
VOSGES	Fraca	238	7,40 a ± 1,25	6,70 a ± 1,52	7,70 a ± 1,72	7,10 a ± 1,44
	Média	618	7,60 a ± 1,51	6,90 a ± 1,58	6,70 a ± 1,86	7,30 a ± 1,79
	Forte	104	7,73 a ± 1,24	6,27 a ± 1,45	7,64 a ± 1,53	6,64 a ± 1,87
NIÈVRE	Fraca	527	7,70 a ± 1,63	7,80 a ± 1,79	8,30 a ± 1,57	7,35 a ± 1,42
	Média	361	7,30 a ± 1,35	7,50 a ± 1,03	7,50 a ± 1,24	7,70 a ± 1,81
	Forte	865	7,00 a ± 1,20	7,20 a ± 1,32	7,00 a ± 1,76	6,90 a ± 1,53

Análise estatística com teste Tukey $P \geq 0.05$

A tabela 13 apresenta as médias das notas atribuídas pelo painel de provadores da análise sensorial de aceitação.

Tabela 13 - Médias obtidas na análise sensorial de aceitação das amostras de cachaças maturadas por interação de lascas de carvalho de diferentes florestas e intensidades de tosta

Amostra	Cor	Sabor	Aroma	Impressão global
Allier	7,60 a	7,61 a	7,42 a	7,83 a
Vosges	7,58 a	6,62 a	7,35 a	7,01 a
Nièvre	7,33 a	7,50 a	7,60 a	7,32 a
Média das diferentes madeiras	7,50	7,24	7,45	7,39

Análise estatística com teste Tukey $P \geq 0.05$

De acordo com a intensidade de tosta aplicada nas madeiras de carvalho, a análise sensorial de aceitação mostrou que não houve diferença significativa entre as amostras. Não foi observado efeito perceptível das diferentes tostas nas madeiras de carvalho com os atributos avaliados.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caracterização do processo de maceração da cachaça mediante o uso de fragmentos de carvalho de origens distintas foi possível de acordo com a extração de compostos marcadores de envelhecimento de bebidas. A extração de compostos da madeira influenciou os atributos sensoriais e os parâmetros químicos analisados.

Os testes sensoriais de aceitação permitiram concluir que a metodologia aplicada não foi relevante para apontar efeito perceptível entre diferentes madeiras de carvalho e tostas, porém o produto final apresentou elevada aceitação quanto aos atributos analisados.

Não foi possível indicar alterações nas concentrações dos congêneres voláteis das amostras. Portanto, os resultados permitem concluir que a interação com as lascas de madeira não influenciou a concentração destes compostos voláteis.

Os resultados obtidos com a análise dos congêneres de maturação permitem concluir que não há contestação na capacidade de ceder compostos entre as diferentes florestas, porém a peculiaridade de cada uma delas é destacada quando se analisa a predominância dos compostos de interesse.

Os métodos cromatográficos empregados neste trabalho foram ferramentas essenciais para indicar compostos característicos e suas predominâncias, e, a partir disso, determinar as particularidades de cada madeira e tratamentos térmicos propostos.

De acordo com as análises do perfil químico das cachaças, as madeiras contribuíram para a qualidade da bebida, pois agregaram congêneres de maturação que favorecem a geração e acentuação de sabor e aromas agradáveis referidos também como atributos químicos e sensoriais qualitativos. Entretanto, o uso de lascas de madeira para a maceração de bebidas não é reconhecido como processo de envelhecimento pela legislação brasileira sobre cachaça ou aguardente de cana, podendo ser confundido com ato fraudulento.

O presente estudo representa um embasamento teórico-prático para a aplicação da metodologia, associada ao envelhecimento da cachaça em recipientes de madeira de carvalho de diferentes idades, com menor poder de extração dos congêneres de maturação.

É ressaltada a importância de estudo comparativo entre o envelhecimento por toneis e por interação de lascas de madeira, mediante análises químicas e sensoriais,

para poder identificar similaridades e diferenças entre as cachaças submetidas aos diferentes métodos de maceração e, assim, verificar a viabilidade da aplicação.

REFERÊNCIAS

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

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

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

AQUINO, F.W.B., NASCIMENTO, R. F., RODRIGUES, S. Determinação de marcadores de envelhecimento em cachaças. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 1, p. 145-149, 2006b.

ARAPITSAS, P.; ANTONOPOULOS, A.; STEFANOPOULOS, E; DOURTOGLOU, V. G. Artificial aging of wines using oak chips. **Food Chemistry**, Reading, v. 86, n. 4, p. 563-570, Aug 2004.

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

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

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

BEAZLEY, M. **The world atlas of wine**. 1 ed. London: Simom & Schuster. 1971, 272 p.

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

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

BORTOLETTO A. M., ALCARDE A. R., VIEIRA T. M. F. S. Optimization of phenolic compounds and color extraction of fragments of oak wood from three french forests by response surface methodology. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE FOOD FACTORY FOR THE FUTURE, 6., 2012, Laval. **Food Factory**, Laval: Mayenne Technopole, 2012, p.30.

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

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa N° 13**, de 29 de junho de 2005. Diário Oficial da União. Brasília, 30 de junho de 2005.

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

CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B. Modificações físico-químicas e sensoriais de aguardente de cana durante o envelhecimento em tonel de carvalho (*Quercus alba* L.). **Boletim CEPPA**, Curitiba, v. 15, p. 87–100. 1997.

CARDOSO. M. G. **Produção de Aguardente de Cana**. 2ª Edição, Lavras: UFLA, Universidade Federal de Lavras, 2006. 178 p.

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

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

_____. Maîtrise de l'interaction entre vins et bois par l'appréciation du "Potentiel oénoologique" du bois de chêne: application à la sélection et au contrôle de la qualité des merrains. **Revue Oenologie Technologie Vitivinicole: Oenologie**, Bordeaux, v. 30, p. 25-30, 2003.

_____. Volatile phenols analysis in wines by gas-chromatography. **Sciences Des Aliments**, Cachan, v. 8, n. 4, 1988.

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

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

CONNER, J. M.; PATERSON, A.; BIRKMYRE, L.; PIGGOTT, J. R. Role of organic acids in maturation of distilled spirits in oak casks. **Journal of the Institute of Brewing**, London, v. 105, n. 5, p. 287-291, Sep-Oct 1999.

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

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

DELGADO, T.; GOMÉZ-CORDOVÉS, C.; VILLARROYA, B. Relationships between phenolic compounds of low molecular weight as indicators of the aging conditions and quality of brandies. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 41, p. 343-345, 1990.

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

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

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

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

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

GOLDSCHMIDT, N. Cooper vs. Forests. Which is more important? Technical Brief. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, vol. 50, n° 4, 1999.

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

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

JANZANTTI, N. S. **Compostos voláteis e qualidade de sabor de cachaça**. 2004. 193p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

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

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

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

LEÃO, M. M. **Influência do termotratamento na composição química da madeira de Amburana (*Amburana cearensis*), bálsamo (*Myroxylonbalsamum*) e carvalho (*Quercus sp*) e o impacto no aroma de uma solução modelo de cachaça**. 2006. 86p. (Dissertação de Mestrado). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

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

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

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

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

MASSON, G.; PUECH, J. L.; MOUTOUNET, M. Localization of ellagitannins in the wood tissues of pedunculate and sessile oaks. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON POLYPHENOLS, 17.1995b, Palma de Mallorca. **Polyphenols 94**. Paris: INRA, 1995b. p. 285-286.

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

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

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

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

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

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

NYKANEN, L. Formation and occurrence of flavor compounds in wine and distilled alcoholic beverages. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 37, n. 1, p. 84-96, 1986.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

SCHMIDT, O. Expériences et résultats sur l'usage des copeaux de bois de chêne et des techniques alternatives pour les vins rouges. **Revue des oenologues**, Bordeaux, n. 124, p. 47-50, 2007.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS. ESPM. **Cachaça artesanal. Estudos de mercado**, São Paulo, 2008. 40 p.

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

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

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

APÊNDICES

APÊNDICE A - Modelo de ficha de seleção dos provadores participantes da análise sensorial das cachaças maturadas

Seleção de provadores para análise sensorial de aceitação de cachaça maturada

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

Nome: _____ data __/__/__

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

APÊNDICE B - Modelo de ficha da análise sensorial de aceitaçãoEstudo da composição química de cachaça maturada por interação com lascas tostadas de madeira carvalho provenientes de diferentes florestas francesas.

Essa pesquisa tem por objetivo verificar a aceitabilidade de cachaças maceradas mediante a utilização de fragmentos de madeira de carvalho tostadas.

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

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

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

Obrigada pela participação!

APÊNDICE C. Resultados obtidos nas análises de cor (Abs 420nm) e compostos fenólicos totais (equivalente mg/100 mL de ácido gálico) das aguardentes maturadas mediante interação com lascas de madeira de carvalho tostadas

Amostra	Intensidade da tosta	Cor (absorbância a 420 nm)	Compostos fenólicos totais (equivalente mg/100 mL de ácido gálico)
ALLIER	Fraca	0,13 a ± 0,01	7,00 a ± 0,35
	Média	0,14 a ± 0,01	7,07 a ± 0,53
	Forte	0,13 a ± 0,00	9,00 a ± 0,90
VOSGES	Fraca	0,10 a ± 0,00	9,92 a ± 0,52
	Média	0,13 a ± 0,01	11,44 a ± 0,59
	Forte	0,14 a ± 0,02	10,72 a ± 0,65
NIÈVRE	Fraca	0,12 a ± 0,03	13,21 a ± 1,26
	Média	0,14 a ± 0,02	14,16 a ± 0,62
	Forte	0,14 a ± 0,02	12,21 a ± 0,46

a: resultados não diferentes estatisticamente (teste Tukey $P \geq 0.05$).

ANEXOS

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



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



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

COET/129
Piracicaba, 06 de dezembro de 2011

Ilma. Sra.
Aline Marques Bortoletto
Mestranda em Ciências e Tecnologia de Alimentos
LAN/ESALQ/USP

Prezada Aline:

Comunico que o Projeto de Pesquisa, com o Protocolo nº 96, intitulado "Estudo da composição química de cachaça envelhecida por interação com lascas tostadas de madeira carvalho provenientes de diferentes florestas francesas", foi aprovado pelo Comitê de Ética da ESALQ, em 06 de dezembro de 2011.

Atenciosamente,

Prof. Dr. Ernani Porto
Coordenador do CEP/ESALQ