



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE FITOTECNIA

Composição fenólica e características cromáticas de madeiras de carvalho Limousin e de castanheiro (utilizadas em vasilhas e sob a forma de aduelas) destinadas ao envelhecimento de aguardente vínica

João da Silva Fonseca Correia Lino

Orientação: Doutora Sara Maria de Almeida Lopes Canas

Doutora Maria João Pires de Bastos Cabrita

Mestrado em Viticultura e Enologia

Dissertação

Évora, 2013

AGRADECIMENTOS

À minha família, pela educação e por toda a bondade que erradia.

À minha avó, Benvinda Margarida, com muita fé esteve sempre presente e atenta a todo o meu percurso.

Ao meu pai e à minha mãe, José Correia Lino e Maria de Jesus Lino, pelo apoio e por todo o esforço que depositaram em mim.

À minha irmã, Sofia Lino, pela lufada de ar fresco na concretização deste trabalho.

À Beatriz Magalhães, por estado sempre presente nesta fase, pelo apoio e, por me ter tornado numa pessoa melhor.

Aos meus amigos, pelas vivências e por estarem presentes em todos os momentos.

À Escola Superior Agrária de Santarém, por me ter tornado Charrua com muito orgulho, aos ensinamentos, aventuras e histórias que vivi.

À Universidade de Évora, pela excelente organização do mestrado de Viticultura e Enologia.

À Maria João Cabrita, pelos ensinamentos e pela orientação.

Aos meus Colegas de mestrado, Acácio Rosa, Bruno Belo, Claudia Lopes, Madalena Simões, Pedro Correia e Sofia Valdantas, pela amizade, pelos momentos que passamos, pelas dúvidas pertinentes, pelas aulas aliciantes e por terem tonado este mestrado, num mestrado perfeito.

À Sara Canas, pela orientação, ensinamentos, paciência, disponibilidade, exigência, sabedoria, rigor e, pela ajuda preciosa na conclusão do meu mestrado.

O presente trabalho foi realizado na Secção de Aguardentes, Subprodutos e Derivados do Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária – Dois Portos.

RESUMO

A tecnologia tradicional de envelhecimento de aguardentes vínicas, em vasilha de madeira, envolve um custo elevado, devido ao longo período de contacto entre a madeira e a aguardente e à existência de uma perda significativa desta última por evaporação. A necessidade de reduzir o custo de investimento, justifica pois a procura de sistemas alternativos de envelhecimento. Como tal, o objetivo do presente trabalho consiste no estudo das características físico-químicas das madeiras de duas espécies botânicas (carvalho francês Limousin e o castanheiro), com queima média mais, utilizadas em simultâneo no envelhecimento de uma aguardente vínica Lourinhã nos sistemas tradicional (vasilhas de 650 L) e alternativo (aduelas colocadas em depósitos de aço inoxidável de 3000 L). Os resultados obtidos permitem concluir que, embora a madeira destinada aos dois sistemas de envelhecimento tivesse teoricamente sido sujeita ao mesmo nível de queima, na prática o tratamento térmico foi mais intenso na madeira utilizada no sistema alternativo, originando maior acumulação de compostos extraíveis e, por consequência, uma cor mais evoluída, que se pode repercutir nas características da correspondente aguardente envelhecida. O tratamento térmico origina, em qualquer das espécies botânicas, um aumento substancial do índice de polifenóis totais, do extrato seco e da maioria dos compostos de massa molecular baixa, com particular incidência nos aldeídos furânicos.

Palavras-Chave:

- Madeira; Sistemas de envelhecimento; Tratamento Térmico; Composição físico-química.

Phenolic composition and chromatic characteristics of Limousin oak wood and chestnut wood used as wooden barrels and staves in the ageing of wine brandy

ABSTRACT

The traditional technology of wine brandies' ageing, using wooden barrels, involves a high cost due to the long period of contact between the wood and the brandy and to the significant loss of brandy by evaporation. It is necessary to reduce the cost of investment, which justifies the search for alternative ageing systems. As such, the aim of this work is the study of physical and chemical characteristics of the wood of two botanical species (Limousin oak and chestnut) with medium toasting used simultaneously in the ageing of a Lourinhã wine brandy in traditional system (650 L wooden barrels) and alternative system (stainless steel tanks with wood staves). The results obtained allow concluding that, although the wood used in the two systems theoretically had been subjected to the same toasting level, in the practice the heat treatment was more intense in the wood used in the alternative technology, resulting in a greater accumulation of extractable compounds and therefore more evolved colour that can influence the characteristics of the corresponding aged brandy. The heat treatment causes a strong increase of the total phenolic content, dry extract and of the majority of low molecular weight compounds, mainly of furanic derivatives, in both botanical species.

Key-words:

- Wood; Ageing System; Botanical Species; Heat treatment; Physical and chemical composition.

INDICE

INTRODUÇÃO.....	10
I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
I.1 – IMPORTÂNCIA DA MADEIRA EM ENOLOGIA	12
I.2 – A ESTRUTURA ANATÔMICA DA MADEIRA.....	13
I.3 – A FISIOLOGIA DO CRESCIMENTO.....	14
I.4 – A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA	15
I.5 – A TECNOLOGIA DE TANOARIA	21
I.6 – O ENVELHECIMENTO.....	26
II – MATERIAL E MÉTODOS	29
II.1 – DELINEAMENTO DO ENSAIO	29
II.2 – MATERIAL	29
II.3 – MÉTODOS	31
III - RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
III.1 - CARACTERÍSTICAS DAS MADEIRAS NÃO QUEIMADAS	37
III.2 - CARACTERÍSTICAS DAS MADEIRAS QUEIMADAS USADAS NOS SISTEMAS DE ENVELHECIMENTO	38
III.3 – CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA DAS ESPÉCIES BOTÂNICAS UTILIZADAS NOS SISTEMAS DE ENVELHECIMENTO	48
III.4 – COMPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA MADEIRA USADA NOS SISTEMAS DE ENVELHECIMENTO COM A DA AGUARDENTE VINICAS NELES ENVELHECIDA.....	51
III.5 – EFEITO DA MATRIZ.....	56
IV – CONCLUSÕES.....	58
V – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

INDICE DE QUADROS

Quadro I.1 – Degradação da lenhina.	24
Quadro II.1 – Padrões utilizados	33
Quadro III.1 – Características físico-químicas das madeiras não queimadas usadas nos diferentes sistemas de envelhecimento	37
Quadro III.2 – Características físico-químicas das madeiras em função das condições de extração.....	39
Quadro III.3 – Características físico-químicas das madeiras queimadas usadas nos diferentes sistemas de envelhecimento.....	41
Quadro III.4 – Composição físico-química das espécies botânicas da madeira antes e após a queima.	49
Quadro III.5 – pH e características cromáticas de madeiras queimadas usadas nos diferentes sistemas de envelhecimento com as respectivas aguardentes vinicas com um ano de envelhecimento.	52
Quadro III.6 - Coeficiente de correlação linear entre a composição físico-química da madeira utilizada nos sistemas de envelhecimento e da aguardente vínica com um ano de envelhecimento	55
Quadro III.7 – Efeito da matriz em todos os sistemas de envelhecimento, no sistema tradicional e no sistema alternativo.	57

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Estrutura da madeira de uma espécie folhosa.	12
Figura 1.2 - Imagem de uma amostra de madeira de uma espécie folhosa, mostrando os planos radial, transversal e tangencial.	13
Figura 1.3 – Diagrama representativo da composição química da madeira.	16
Figura 1.4 – Representação da estrutura da madeira	16
Figura 1.5 – Estrutura dos ácidos fenólicos.....	19
Figura 1.6 – Estrutura do ácido hexahidroxidifenílico e ácido elágico.	19
Figura 1.7 – Estrutura dos aldeídos fenólicos.	20
Figura 1.8 – Estrutura dos derivados furânicos	20
Figura 1.9 – Estrutura das cumarinas	21
Figura 1.10 – Operações que integram o processo de fabrico da vasilha de madeira	23
Figura 1.11 – Esquema de degradação da lenhina por ação do tratamento térmico.....	25
Figura 1.12 - Esquema da hidroalcoólise da lenhina.....	27
Figura 2.1 – Esquema da madeira não queimada e queimada.....	30
Figura 3.1 - Interação da madeira com o sistema de envelhecimento nas características gerais	44
Figura 3.2 – Interação da madeira com o sistema de envelhecimento nos compostos de massa molecular baixa.....	46
Figura 3.3 – Projeção das madeiras queimadas, pH, Ipt, ES, características cromáticas e compostos de massa molecular baixa no espaço definido pela 1ª e 2ª componentes principais	47
Figura 3.4 - Interação da espécie botânica com a queima para o 5-metilfurfural.	50
Figura 3.5 – Constituintes da madeira queimada e da aguardente vínica em função do sistema de envelhecimento.	55

INTRODUÇÃO

Segundo o Regulamento CE nº 110/2008, as aguardentes vínicas devem ser envelhecidas durante um período mínimo de seis meses, em recipientes de madeira de carvalho, com capacidade inferior a 1000 L. Ao longo deste processo ocorrem alterações no destilado, que aprimoram as suas características físico-químicas e organolépticas.

Esta tecnologia de envelhecimento (sistema tradicional) envolve um custo elevado, devido ao longo período de contacto entre a madeira e a aguardente, com a inerente imobilização de capital em vasilhas de madeira e em aguardente, bem como à existência de uma perda significativa desta última por evaporação. A necessidade de reduzir o custo do investimento, acelerando o processo e, almejando elevados padrões de qualidade (semelhantes aos obtidos no sistema tradicional), e até de promover uma utilização sustentável dos recursos naturais, justificam a procura de sistemas alternativos de envelhecimento.

Inúmeros estudos sobre sistemas alternativos foram realizados e permitiram atestar a viabilidade desta tecnologia para o envelhecimento de vinho. Entretanto, em 2005, a OIV aprovou a adição de aparas e de aduelas de carvalho ao vinho (Resolution Oeno 3/2005) como alternativa ao envelhecimento tradicional. Contudo, o mesmo não se verifica para a aguardente vínica, o que conduziu à investigação sobre a aptidão dos sistemas alternativos para o seu envelhecimento.

Na tentativa de compreender os fenómenos e os fatores implicados nos dois tipos de sistemas, foi feita uma primeira abordagem por Belchior *et al.* (2003) em escala laboratorial, com madeira de castanheiro e de carvalho Limousin, em forma de micro-aparas e toros, monitorizando a cinética de extração de compostos fenólicos da madeira pela aguardente vínica e avaliando a potencialidade da oxigenação nas diversas modalidades. Posteriormente, foi concebido, pela mesma equipa do INIAV – Dois Portos, um projeto para o estudo dos efeitos de diferentes sistemas de envelhecimento (vasilhas – tradicional; aduelas e dominós – alternativos), conjuntamente com a espécie botânica (castanheiro português e carvalho francês da região de Limousin) e com a oxigenação, nas características físico-químicas e organolépticas da aguardente vínica Lourinhã ao longo de dois anos e meio de envelhecimento, em escala piloto. Na sequência do anterior, desde maio de 2011 encontra-se em execução um novo um projeto de investigação “Envelhecimento de aguardente vínica à escala industrial em sistema alternativo, em comparação com o envelhecimento tradicional”, no qual este trabalho se enquadra. O projeto visa comparar a tecnologia tradicional (vasilhas de 650 L) com a alternativa (depósitos de aço inoxidável de 3000 L com adição de aduelas), submetendo a mesma aguardente branca Lourinhã ao contacto com duas espécies botânicas de madeira em simultâneo (castanheiro português e carvalho francês da região Limousin), com queima média mais. Importa salientar que o recurso a estas duas madeiras em simultâneo constitui um aspeto inovador no domínio da

tecnologia de envelhecimento, perspectivando o aproveitamento dos melhores atributos de cada tipo de madeira, evidenciados num número substancial de trabalhos anteriores, e que será de grande interesse técnico e económico para o produtor de aguardente envelhecida.

O presente estudo tem como objetivo a avaliação das características físico-químicas das madeiras utilizadas nos dois sistemas de envelhecimento, tendo em conta a influência da espécie botânica da madeira e do tratamento térmico a que foi sujeita. Para tal foram analisadas as madeiras, antes e após o tratamento térmico, das vasilhas e dos lotes de aduelas produzidas para utilização na tecnologia alternativa. Procedeu-se ainda à comparação das características das madeiras com as das correspondentes aguardentes vínicas envelhecidas (entretanto analisadas), na tentativa de melhor compreender os fenómenos de extração/oxidação dos compostos da madeira subjacentes ao envelhecimento da aguardente vínica e as suas repercussões na qualidade da mesma.

I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I.1 – IMPORTÂNCIA DA MADEIRA EM ENOLOGIA

Durante a história do Homem, a madeira tem sido um material extremamente útil para o seu quotidiano. Há relatos de que as vasilhas de madeira foram utilizadas há pelo menos 2000 anos para o transporte e conservação de vinhos, e de que as técnicas de tanoaria foram introduzidas pelos celtas na Península Ibérica no século VI a.C (Tweede, 2005).

No século XX, após a primeira Guerra Mundial, a indústria de tanoaria foi alvo de uma considerável mecanização e conheceu um importante desenvolvimento. Contudo, a utilização de vasilhas de madeira foi diminuindo gradualmente, devido ao aparecimento de outros materiais, como o zinco, o cimento armado e o plástico (Nobre da Veiga, 1954), que ofereciam consideráveis vantagens económicas. No entanto, a influência da madeira na qualidade dos produtos víquicos é desde há muito reconhecida (Ribereau-Gayon, 1931; Singleton *et al.*, 1974; Marché *et al.*, 1975; Ribéreau-Gayon *et al.*, 1976; Dubois, 1989; Moutounet *et al.*, 1999), e tal aspeto torna este material insubstituível em Enologia. Contudo, e principalmente nos dias de hoje, o mundo requer celeridade e ao mesmo tempo excelência. Reduzir o custo de investimento, acelerando o processo e, almejando elevados padrões de qualidade, e até de promover uma utilização sustentável dos recursos naturais, justificam a procura de novas tecnologias de produção, designadamente neste setor agro-industrial.

Em termos de espécies botânicas, o carvalho é a madeira mais utilizada em tanoaria, sendo o carvalho francês Limousin tradicionalmente destinado ao envelhecimento das aguardentes mais famosas do mundo: Cognac e Armagnac. Diversos autores consideram que a madeira de carvalho é a que origina vinhos e aguardentes de qualidade superior (Taransaud, 1976; Puech *et al.*, 1990; Monties, 1992; Viriot *et al.*, 1993; Singleton, 1995; Vivas, 1995; Cutzach *et al.*, 1997; Haluk e Irmouli, 1998). Estes aspetos terão sido provavelmente determinantes na redação da legislação europeia, que apenas autoriza a utilização de madeira de carvalho para o envelhecimento da aguardente vínica.

Nos últimos anos foram efetuados diversos estudos com o propósito de compreender o motivo do uso da madeira de castanheiro para a conservação e transporte de vinhos, ao longo da história, nos países mediterrânicos. Os resultados obtidos revelaram o interesse desta madeira para o envelhecimento de vinhos (Clímaco *et al.*, 2007; Cabrita *et al.*, 2011; Martins *et al.*, 2012; Sousa *et al.*, 2012) e de aguardentes (Canas *et al.*, 1999; Belchior *et al.*, 2001; Canas *et al.*, 2002; Canas, 2003; Canas *et al.*, 2008; Canas *et al.*, 2009ab; Caldeira *et al.*, 2010).

Importa salientar que o uso sábio e judicioso da madeira implica um conhecimento aprofundado sobre a sua composição e estrutura, bem como do seu comportamento quando submetida a várias influências externas. Neste sentido, a investigação sobre a química e os constituintes da madeira pode fornecer uma informação valiosa, não apenas para otimizar a sua aplicabilidade mas também para a rentabilização dos diversos processos envolvidos no seu processamento (Fengel e Wegener, 1989).

I.2 – A ESTRUTURA ANATÓMICA DA MADEIRA

As árvores produtoras de madeira com interesse para tanoaria pertencem à Divisão *Angiospermae*, Classe *Dicotyledones*, Ordem *Fagales* e Família *Fagaceae* (Franco, 1971), sendo vulgarmente designadas por folhosas.

Nas folhosas (Figura 1.1) a madeira não possui somente um tipo de células, como no caso das resinosas, mas um maior número de elementos anatómicos: i) as fibras, que asseguram a rigidez (tecido de suporte); ii) os vasos, que são canais de seiva bruta (tecido de condução); iii) os tubos crivosos, que conduzem a seiva elaborada (tecido de condução); iv) o parênquima, que contém as substâncias de reserva necessárias à nutrição da árvore em certos momentos da sua vida (tecido de reserva). A diferença entre as madeiras das espécies folhosas e resinosas reside essencialmente na presença de vasos ou poros nas folhosas, que não se encontram nas resinosas, no facto das folhosas apresentarem raios mais evidentes do que as resinosas, e na melhor percepção do parênquima na maior parte das folhosas quando observado a olho nu (Costa, 1993).

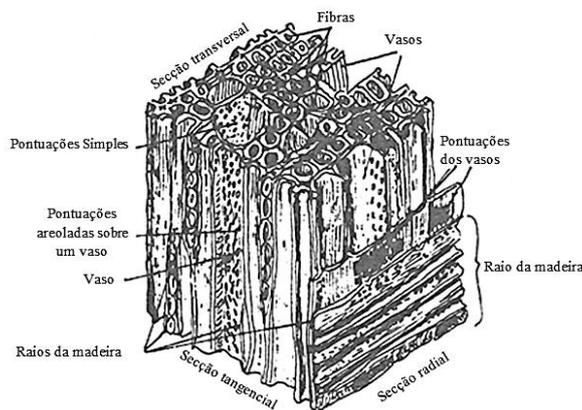


Figura 1.1 – Estrutura da madeira de uma espécie folhosa (adaptado de Costa, 1993).

Para melhor compreensão da estrutura anatómica da madeira é usual recorrer à sua representação segundo três planos (Carvalho, 1998): transversal, que é perpendicular ao eixo da árvore; radial, que secciona perpendicularmente os anéis de crescimento; e tangencial, que é tangente ao contorno de qualquer anel de crescimento – Figura 1.2.

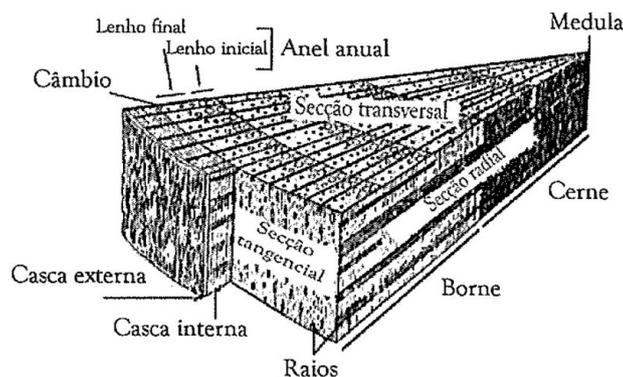


Figura 1.2 – Imagem de uma amostra de madeira de uma espécie folhosa, mostrando os planos radial, transversal e tangencial (adaptado de Carvalho, 1996).

O plano transversal do tronco revela, sucessivamente, da periferia para o centro (Vivas, 1995b; Carvalho, 1996): casca ou suber – constitui a casca morta ou ritidoma; câmbio suberoso ou felogene – meristema secundário, que produz as células dos tecidos protetores, feloderme para o interior e suber para o exterior (o crescimento do carvalho é promovido essencialmente na direção centripeta); liber ou floema – assegura a circulação de seiva elaborada; câmbio libero-lenhoso ou cambio vascular – meristema secundário que garante o engrossamento do tronco, diferenciando xilema para o interior e floema para o exterior; lenho ou xilema – tecido secundário, constituinte fundamental das árvores, formado por células arquiteticamente organizadas e harmonizadas, de modo a desempenharem as funções vitais de transporte, de suporte e de armazenamento ou reserva, sendo formado por uma camada mais periférica designada por “borne” ou “alburno” e por uma mais interna designada por “cerne”, “durame” ou “coração”; medula – localizada no centro, com 1-2 mm e formada por tecido parenquimatoso primário, ou seja, por células parenquimatosas remanescentes da estrutura primária da planta (Costa, 1993).

I.3 – A FISILOGIA DO CRESCIMENTO

O crescimento processa-se devido a um conjunto de lentas e progressivas modificações anatómicas, físicas e químicas ocorridas, que origina formação de camadas (Keller, 1987) denominadas por anéis anuais (Figura 1.2), em que a sua espessura indica algo sobre a rapidez de crescimento e depende de fatores genéticos e ambientais (Mosedale, 1995).

I.3.1 – Duramização

Normalmente a duramização ocorre ao fim de 10-20 anos, nos anéis mais internos do borne, transformando-os em cerne (Keller, 1987). Dentro das espécies usadas em tanoaria, o carvalho tem sido a mais estudada quanto à duramização, que corresponde à formação do cerne e

constitui o ultimo evento bioquímico associado ao crescimento e desenvolvimento da árvore (Hillis, 1987). Pensa-se que a duramização tem início no final do Verão e prossegue durante o período de repouso vegetativo (Moutounet *et al.*,1999). O processo de controlo, embora seja ainda mal conhecido, parece estar relacionado com a alteração do teor de etileno, por sua vez associado ao equilíbrio entre a auxina e outras fitohormonas (Hillis, 1987). Mosedale (1995) refere que este fenómeno deverá ser dependente de fatores genéticos e ambientais.

Os aspetos mais evidentes da duramização são:

- Obstrução dos grandes vasos e/ou dos capilares das paredes celulares e dos lúmens das células por tilos (Carvalho, 1997), que são proliferações membranosas das células parenquimatosas vizinhas (Carvalho, 1997; Keller, 1987). Esta alteração anatômica constitui um forte condicionante da permeabilidade da madeira;

- Deposição ou impregnação das membranas das pontuações e das paredes celulares por quantidades apreciáveis de metabolitos secundários, extraíveis, geralmente terpenóides e compostos fenólicos, elaborados pelas células de parênquima longitudinal e radial (Scalbert *et al.*,1986; Monties, 1987; Moutounet *et al.*,1999). Este aspeto é determinante da durabilidade, da dureza, da permeabilidade e da composição química da madeira. Segundo algumas teorias (Stewart, 1961; Fengel e Wegener, 1989), a produção de tais metabolitos integra uma estratégia da árvore que visa a defesa passiva contra o ataque de agentes patogénicos em tecidos mortos, nos quais, evidentemente, a resposta bioquímica já não é possível;

- Redução do teor de água da madeira (Hillis, 1984), que contribui para a durabilidade;

- Aquisição de uma coloração mais intensa e mais escura (que pode ser rosa, amarelo claro, amarelo acastanhado e castanho) em consequência das modificações químicas, na dependência de fatores como a floresta e o potencial genético (Keller, 1987). Esta característica tem, obviamente, repercussões do ponto de vista estético.

No caso de certas espécies botânicas como o carvalho e o castanheiro, o cerne distingue-se nitidamente do borne (Costa, 1993).

I.4 – A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA

Após o abate da árvore a madeira é constituída, em média, por 45% de água, 20% de gás (Hillis *et al.*,1987) e 35% de matéria seca (Fengel e Wegener, 1989). Nesta última, encontram-se compostos de massa molecular alta – biopolímeros - e baixa (Hillis *et al.*,1987; Fengel e Wegener, 1989) – Figura 1.3.

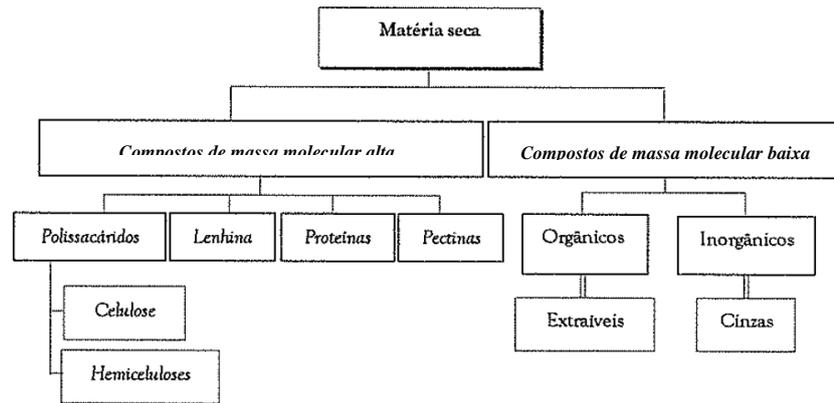


Figura 1.3 – Diagrama representativo da composição química da madeira (adaptado de Fengel e Wegener, 1989).

I.4.1 – Compostos de massa molecular alta

Os compostos de massa molecular alta são os mais representativos, tanto do ponto de vista quantitativo (cerca de 90% de matéria seca) como do ponto de vista estrutural. Com efeito, a parede celular é constituída por uma malha ou rede de biopolímeros com ligações éter, éster e glicosídicas (Vivas *et al.*, 1998). Em madeiras de zonas temperadas, a proporção de compostos altamente polimerizados da parede celular varia entre 97 e 99 %, dos quais 65-75 % são polissacáridos (celulose e hemiceluloses) e cerca de 20 - 30 % são lenhinas. Na fração remanescente incluem-se substâncias pécnicas, amido e proteínas (Fengel e Wegener, 1989) – Figura 1.4.

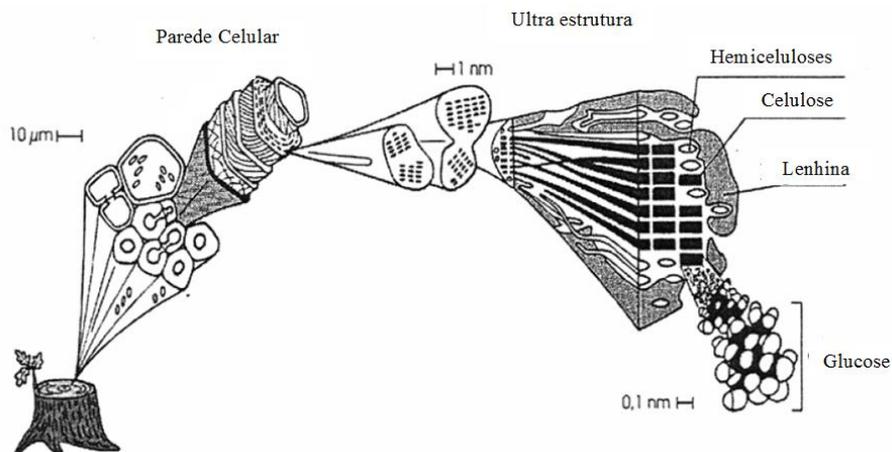


Figura 1.4 – Representação da estrutura da madeira (adaptado de Sixta, 2006)

I.4.1.1 - Celulose

Trata-se de um homopolissacárido linear, constituído por uma sucessão de unidades monoméricas de glucose. Do ponto de vista quantitativo a celulose é o componente mais importante da madeira, representado cerca de 40 % da matéria seca (Margarido, 2009). As

cadeias de celulose tendem a estabelecer pontes de hidrogénio intra e intermoleculares, dando origem a estruturas tridimensionais designadas por microfibrilas (Haluk e Irmouli, 1998). As microfibrilas apresentam uma estrutura heterogénea, com zonas cristalinas ou micelas, em que as cadeias celulósicas estão dispostas em paralelo, e zonas de estrutura amorfa, onde o arranjo das cadeias não é geométrico (Melo, 1999). Trata-se do único componente da madeira que é totalmente insolúvel em solventes, exceto quando existe associação com a temperatura ou reagentes fortes (Masson *et al.*, 1996). Por hidrólise ácida ou enzimática pode dar origem a cadeias moleculares de menor dimensão (Melo, 1999).

A natureza cristalina deste biopolímero torna-o bastante resistente à degradação por via térmica (Fengel e Wegener, 1989).

I.4.1.2 – Hemiceluloses

São heteropolissacáridos formados por polissacáridos complexos e constituem o segundo mais importante componente macromolecular da madeira (Haluk e Irmouli, 1998), representando cerca de 25% da matéria seca (Masson *et al.*, 1996). As unidades básicas das hemiceluloses são essencialmente açúcares neutros: D-glucose, D-manose e D-galactose (hexoses), D-xilose e D-arabinose (pentoses), podendo adicionalmente existir ácidos urónicos – ácido D-glucurónico, ácido D-galacturónico e ácido 4-O-metilglucurónico (Masson *et al.*, 1996; Haluk e Irmouli, 1998). As cadeias apresentam uma dimensão inferior às da celulose (Fengel e Wegener, 1989), com as quais estabelecem ligações não covalentes (Masson *et al.*, 1996). São polímeros tridimensionais, amorfos e ramificados (Margarido, 2009). São facilmente hidrolisadas pelos ácidos nos seus constituintes monoméricos, bem como facilmente degradados por via térmica (Hodge, 1967).

I.4.1.3 – Lenhina

É o terceiro mais importante componente macromolecular da madeira, representando cerca de 15 – 25% da matéria secanas espécies folhosas. Trata-se de polímeros tridimensionais de natureza fenólica (Margarido, 2009), formados por copolimerização do álcool coniferílico - de estrutura guaiacilpropano (Ribéreu-Gayon, 1968; Monties, 1992). Integram uma mistura de unidades siringilpropano (60% em média) e guaiacilpropano (40% em média), com sete diferentes tipos de ligações, do tipo carbono-carbono e, essencialmente, do tipo éter (Canas, 2003). Trata-se de um polímero amorfo, isotrópico e termoplástico, que interpenetra as fibrilas de celulose.

I.4.2 – Compostos de massa molecular baixa

Embora representem apenas 10% da matéria seca da madeira, os compostos de massa molecular baixa detêm grande importância nas qualidades tecnológicas da mesma (Canas, 2003; Caldeira, 2004). Podem ser derivados dos biopolímeros ou ser depositos pela seiva, sem participar na estrutura da parede celular (Masson *et al.*, 1996).

Nas espécies de zonas temperadas, as principais substâncias inorgânicas são o cálcio, o potássio e o magnésio (Fengel e Wegener 1989; Masson *et al.*, 1996).

Dentro deste grupo importa destacar os compostos orgânicos, também designados por extraíveis (Fengel e Wegener, 1989), que assumem um papel relevante no envelhecimento da aguardente vínica, pela influência que exercem na cor, no aroma, na adstringência, no amargo e no corpo (Herve du Penhoat *et al.*, 1991; Canas *et al.*, 1998; Canas *et al.*, 2000a; Caldeira *et al.*, 2002; Caldeira *et al.*, 2006; Canas *et al.*, 2011a). A presença ou ausência destes compostos, tal como as concentrações dos mesmos, definem o perfil da madeira, que traduz a variabilidade da composição química associada à espécie botânica, ou interespecífica (Fengel e Wegener, 1989; Mosedale, 1995; Canas *et al.*, 1999; Canas *et al.*, 2000a; Jordão *et al.*, 2005; Prida *et al.*, 2006; Jordão, 2007), e dentro da espécie poderá ainda existir variabilidade intraespecífica associada à origem geográfica (Miller *et al.*, 1992; Canas *et al.*, 2000b; Caldeira *et al.*, 2002; Doussot *et al.*, 2002; Caldeira *et al.*, 2006), à localização da floresta e gestão silvícola (Chatonnet, 1995; Snakkers *et al.*, 2000; Prida *et al.*, 2006; Prida *et al.*, 2007), à árvore (Masson *et al.*, 1995) e à idade da madeira (Peng *et al.*, 1991; Singleton, 1995; Feuillat e Keller, 1997; Carvalho, 1998; Mosedale, 1999). Estes compostos abrangem um conjunto de ácidos fenólicos, aldeídos fenólicos, cumarinas, lenhanas, fenil cetonas, ésteres fenólicos, tal como taninos (Puech e Moutounet; 1988; Viriot *et al.*, 1993; Canas *et al.*, 2000b; Canas, 2003; Jordão *et al.*, 2005; Patricio *et al.*, 2005; Canas *et al.*, 2006; Caldeira *et al.*, 2006), entre outros.

Os compostos fenólicos, pertencentes aos extraíveis, por serem susceptíveis a consideráveis modificações por via química e bioquímica, devido à sua elevada reactividade (Ribéreau-Gayon, 1968), assumem grande importância na determinação de algumas das propriedades mais relevantes da madeira, condicionando a sua aptidão para a tanoaria e, conseqüentemente, nas características da aguardente nela envelhecida (Canas, 2003). Caracterizam-se por possuírem pelo menos um grupo hidroxilo ligado a um anel benzénico. Podem ser enquadrados, de acordo com a sua estrutura química, em duas grandes classes: os flavonóides e os não-flavonóides. Na madeira predominam os compostos fenólicos não-flavonóides, designadamente os ácidos fenólicos e os aldeídos fenólicos (Canas, 2003).

I.4.2.1 – Ácidos fenólicos

Os ácidos fenólicos existentes nas madeiras utilizadas em tanoaria (carvalho e castanheiro), caracterizam-se por possuírem estruturas em C7 (C6-C1) - ácidos benzóicos, e em C9 (C6-C3) - ácidos cinâmicos, podendo encontrar-se na forma livre e, sobretudo, esterificados com a glucose (Ribéreau-Gayon, 1968; Seikel *et al.*, 1971; Monties, 1992). Neste grupo salienta-se o ácido gálgico, pela diversidade de ésteres em que se encontra e que é única no reino vegetal, desde ésteres simples até ésteres mais complexos com a glucose, designadamente galhotaninos e elagitaninos (Haddock *et al.*, 1982; Haslam, 1992).

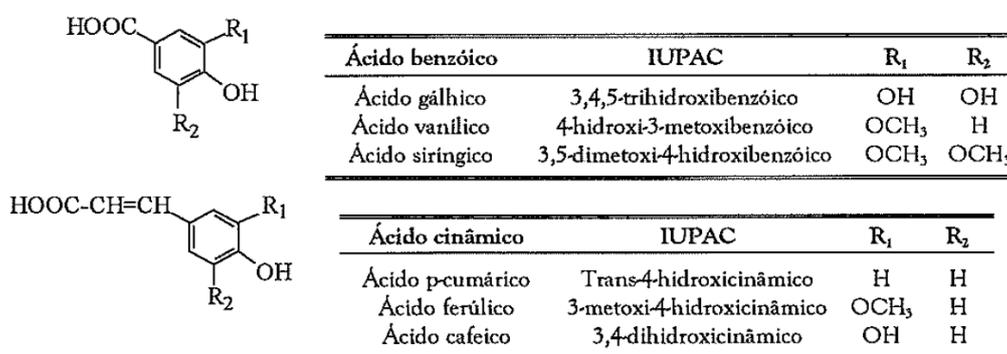


Figura1.5 – Estrutura dos ácidos fenólicos

A madeira possui ainda ácido hexahidroxidifenílico (ácido 4,4',5,5',6,6' – hexahidroxidifenílico) e a sua dilactona, vulgarmente conhecida por ácido elágico – Figura 1.6.

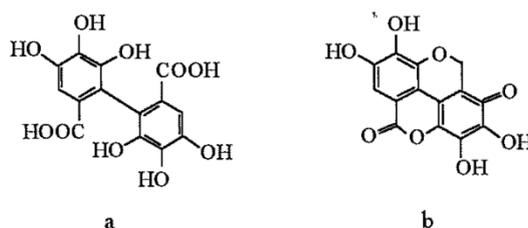


Figura 1.6 – Estrutura do ácido hexahidroxidifenílico (a) e ácido elágico (b).

Os ácidos gálgico, elágico, vanílico, siringico e ferúlico têm sido frequentemente identificados na madeira de espécies dos géneros *Quercus* (Pearl, 1957; Chen, 1970; Seikel *et al.*, 1971; Canas *et al.*, 2000b; Canas, 2003; Simon *et al.*, 2006; Madera *et al.*, 2010; Taylor *et al.*, 2011; Canas *et al.*, 2011a; Soares *et al.*, 2012; Garcia *et al.*, 2012) e *Castanea* (Virot *et al.*, 1994; Canas *et al.*, 1999; Canas *et al.*, 2000b; Canas, 2003; Madera *et al.*, 2010; Canas *et al.*, 2011a; Soares *et al.*, 2012; Garcia *et al.*, 2012).

I.4.2.2 – Aldeídos fenólicos

Os aldeídos fenólicos podem encontrar-se na forma livre ou ligados aos constituintes da parede celular (Puech e Mosedale, 1998). Podem ser classificados: i) pelo número de átomos de carbono, em benzóicos com estrutura em C₆-C₁ (C7) e em cinâmicos com estrutura C₆-C₃ (C9); ii) pelo número de grupos metoxilo, em guaiacilo (monometoxilados) – vanilina e coniferaldeído, e em siringilo (bimetoxilados) – siringaldeído e sinapaldeído. Embora em concentração diminuta, têm sido detetados nas madeiras de carvalho e de castanheiro utilizadas em tanoaria (Canas *et al.*, 2000b; Soares *et al.*, 2012).

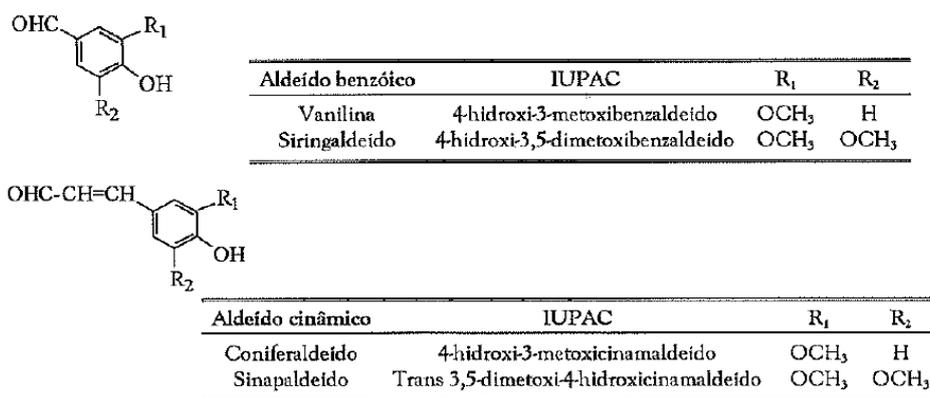


Figura 1.7 – Estrutura dos aldeídos fenólicos.

I.4.2.3 – Aldeídos furânicos

Os aldeídos furânicos são compostos heterocíclicos que contêm um anel furânico (Campos, 1987) – Figura 1.8. Existem em muito baixa concentração na madeira (Boindron *et al.*, 1988; Chatonnet *et al.*, 1989; Marco *et al.*, 1994) e advêm da degradação dos polissacáridos durante o tratamento térmico da madeira.

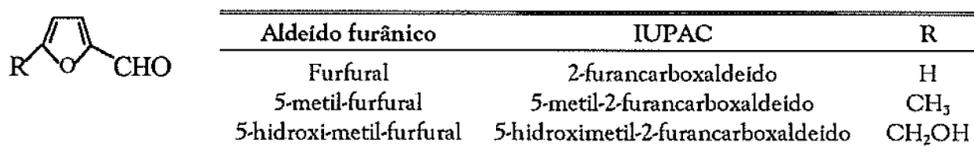
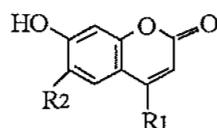


Figura 1.8 – Estrutura dos derivados furânicos

I.4.2.4 – Cumarinas

As cumarinas são benzo- α -pironas substituídas, com estrutura em C₆-C₃. Formam-se a partir dos ácidos cinâmicos por ciclização da sua cadeia lateral (Ribéreau-Gayon, 1968): a umbeliferona deriva do ácido *p*-cumárico, a escopoletina deriva do ácido ferúlico e a esculetina é proveniente do ácido cafeico (Butler e Siegleman, 1959). Monties (1992) refere que o parentesco

biossintético entre a escopoletina e o ácido ferúlico é possível mas não obrigatório, uma vez que a primeira pode resultar da metilação da esculetina.



Cumarina	IUPAC	R ₁	R ₂
Umbeliferona	7-hidroxicumarina	H	H
β-Metilumbeliferona	7-hidroxi-4-metilcumarina	OCH ₃	H
Escopoletina	7-hidroxi-5-metoxicumarina	H	OCH ₃
Esculetina	6,7-dihidroxicumarina	H	OH

Figura 1.9 – Estrutura das cumarinas

A distribuição das cumarinas na natureza é muito limitada, encontrando-se normalmente na forma de heterósidos (Ribereau-Gayon, 1968). Contudo, nas madeiras de carvalho e de castanheiro existe predominância de agliconas, designadamente escopoletina (Riberéau-Gayon, 1968; Seikel *et al.*, 1971; Joseph e Marché, 1972; Salagoity *et al.*, 1987; Tricard *et al.*, 1987; Puech e Moutounet, 1988; Puech *et al.*, 1988; Mattiviet *et al.*, 1989; Puech, 1992; Salagoity, 1992; Vivas *et al.*, 1993; Chatonnet, 1995; Simon *et al.*, 1997; Vivas e Glories, 1996; Canas *et al.*, 1999; Canas *et al.*, 2000; Simon *et al.*, 2006; Canas *et al.*, 2011).

I.5 – A TECNOLOGIA DE TANOARIA

As características da madeira utilizada para envelhecimento de aguardentes são ainda influenciadas pelas operações tecnológicas em tanoaria, como o processo de secagem/maturação (Chatonnet *et al.*, 1994a,b; Larignon *et al.*, 1994; Canas *et al.*, 2006) e o tratamento térmico (Canas *et al.*, 2000c; Caldeira *et al.*, 2002; Canas *et al.*, 2007).

I.5.1 – Características determinantes na escolha da madeira para tanoaria

A aptidão da madeira para ser processada em tanoaria encontra-se ligada às suas características físicas, mecânicas (Mosedale, 1995) e químicas (Guichard, 1995; Carvalho, 1997; Canas, 2003; Caldeira, 2004). As características requeridas para a produção de vasilhas são: fácil fendimento, boa flexibilidade, bom isolamento térmico, suficiente dureza e durabilidade, composição química adequada e porosidade ligeira (Feuillat e Keller, 1997). A madeira utilizada deve ter uma porosidade que garanta a estanquicidade da vasilha, no entanto, deve permitir uma lenta e contínua difusão do oxigénio (Moutounet *et al.*, 1998; Canas *et al.*, 2009a). Segundo Fan *et al.* (2006), as exigências para os sistemas alternativos são menores, sendo apenas necessário garantir uma composição química e uma porosidade adequadas.

Em relação à porosidade, é importante referir que a madeira das espécies folhosas, embora porosa, é bastante pouco permeável (Carvalho, 1996). É aceite que a permeabilidade tangencial da madeira, que corresponde ao movimento de líquidos e gases através da aduela no sentido interior/exterior, é fundamentalmente determinada pela presença e abundância de tilos (Feuillat e Keller, 1997) e de raios lenhosos (Mosedale, 1995), sendo fracas as correlações com aspetos anatómicos específicos, como as características dos vasos (Thomas, 1976; Kuroda *et al.*, 1988; Lehmann, 1988; Singleton, 1974; Feuillat e Keller, 1997). A permeabilidade radial da madeira é principalmente atribuída à presença de raios lenhosos (Boeglin *et al.*, 1993). A existência de raios lenhosos plurisseriados parece justificar a menor permeabilidade da madeira de carvalho relativamente à de castanheiro, apenas com raios lenhosos unisseriados (Wheeler e Thomas, 1981; Feuillat e Keller, 1997; Vivas, 2000).

Segundo diversos autores (Hillis, 1984; Monties, 1992; Sterjiades e Eriksson, 1993; Masson *et al.*, 1994; Mosedale, 1995) também a composição química da madeira, designadamente a distribuição dos extraíveis nos tecidos (fortemente determinada pela duramização), a par do arranjo dos polímeros polissacáridos e fenólicos, é um importante condicionante do movimento de extraíveis, líquidos e gases através das aduelas.

Como nem todas as espécies botânicas apresentam as características adequadas à prática de tanoaria, torna-se fundamental proceder à sua identificação na seleção da madeira para tanoaria. Por outro lado, na escolha da madeira devem ser atendidos critérios que garantam a observação das propriedades que tornam a madeira apta (Canas, 2003). Em termos práticos, nas espécies madeireiras, apenas o quarto inferior do tronco é normalmente usado para tanoaria (Vivas *et al.*, 1996), devendo ser direito, desprovidos de nós, sem defeitos e com um diâmetro mínimo de 35 cm (Keller, 1987; Vivas, 1995; Moutounet *et al.*, 1999). Estes requisitos são necessários para, entre outros aspetos, garantir a estanquicidade e não comprometer a vergatura das aduelas (Boeglin *et al.*, 1993) – Figura 1.10.

I.5.2 – Secagem/Maturação

Após o abate da árvore, as pranchas de madeira, que possuem uma humidade relativa variável entre 35 % e 60 %, não podem ter utilização imediata, sendo por isso necessário proceder à sua secagem (Figura – 1.10) até 13 – 15 %. Com efeito, a humidade é um fator determinante da estabilidade do conjunto das aduelas que irão formar o corpo da vasilha (Chatonnet *et al.*, 1994a).

A secagem pode processar-se de forma natural ou artificial, sendo a primeira mais demorada (cerca de 30 a 40 meses) e onerosa. Alguns autores (Chatonnet *et al.*, 1994a; Vivas *et al.*, 1997; Masson *et al.*, 2000) consideram que a secagem natural é a forma mais adequada para este fim,

pelos efeitos que produz ao nível das características físicas e químicas da mesma, aceitando a secagem artificial como complemento da natural. Com efeito, demonstrou-se que, na secagem natural, para além da perda de humidade, ocorrem fenómenos fulcrais de natureza química, física e bioquímica, que afetam a composição físico-química da madeira (Peng *et al.*, 1991; Chatonnet, 1995; Vivas *et al.*, 1997; Masson *et al.*, 2000; Canas *et al.*, 2006) e que constituem a maturação.

A tecnologia utilizada no fabrico dos fragmentos para o sistema alternativo é idêntica à do fabrico das vasilhas no que diz respeito à secagem/maturação da madeira.

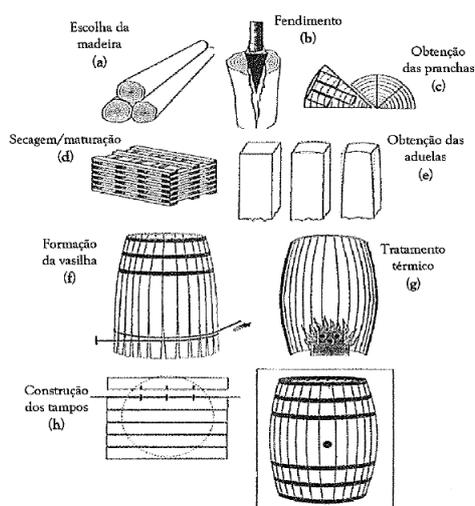


Figura 1.10 – Operações que integram o processo de fabrico da vasilha de madeira (adaptado de Puech *et al.*, 1998).

I.5.3 - Tratamento Térmico

É unanimemente aceite pela comunidade científica que o tratamento térmico constitui uma operação determinante da qualidade da vasilha. Esta operação é composta por duas etapas: vergatura das aduelas e queima das aduelas. Inicialmente, em tanoaria, o tratamento térmico era realizado apenas com o propósito de alterar a plasticidade da madeira, de modo a conferir a forma côncava à vasilha sem comprometer a integridade das aduelas, o que corresponde à vergatura. Entretanto veio a verificar-se que o tratamento térmico induzia na madeira alterações não só anatómicas (Hale *et al.*, 1999) e físicas (Biermann *et al.*, 1987; Fengel e Wegener, 1989), como químicas (Chatonnet *et al.*, 2006; Canas *et al.*, 2007; Martins *et al.*, 2012). Estas alterações, ocorridas durante a queima, refletem a modificação, por fenómenos de termólise e pirólise dos biopolímeros (Simon *et al.*, 2009; van Jaarsveld *et al.*, 2009), de que resulta uma quantidade apreciável de compostos extraíveis (Chatonnet *et al.*, 2006; Canas *et al.*, 2007; Martins *et al.*, 2012), passíveis de serem transferidos para a aguardente vínica durante o processo de envelhecimento (Puech *et al.*, 1984; Canas *et al.*, 2002, 2013). Estudos recentes demonstram que tais alterações dependem da intensidade e duração da queima, em interação

com a espécie botânica da madeira (Canas *et al.*, 2000c, 2006; Sousa *et al.*, 2012; Martins *et al.*, 2012).

Teoricamente os níveis de queima são designados por queima ligeira (QL), média (QM) e forte (QF), consoante a temperatura e o tempo de queima (Canas, 2003). Porém, existem outros aspetos técnicos que contribuem para a variabilidade das alterações provocadas ao nível estrutural e químico da madeira associada a cada nível de queima. Por este motivo é fundamental a racionalização e optimização do nível de queima das vasilhas, com base no controlo do binómio temperatura-tempo (Canas *et al.*, 2000, 2006). Com este procedimento será possível obter vasilhas idênticas e corresponder às expectativas dos enólogos.

A operação de tratamento térmico dos fragmentos de madeira para os sistemas alternativos é efetuada em fornos especificamente concebidos para o efeito, os quais permitem um controlo mais rigoroso da temperatura e do tempo.

I.5.3.1 – Efeito do tratamento térmico

I.5.3.1.1 – Lenhina

Durante o tratamento térmico, a lenhina sofre degradação com o aumento da temperatura (Quadro I.1) e origina um vasto conjunto de compostos fenólicos extraíveis, começando por originar os aldeídos cinâmicos e, posteriormente, os aldeídos benzoicos (Sarni *et al.*, 1990; Rabier e Moutounet, 1991; Chatonnet, 1995; Windeisin e Wegener, 2008; Margarido, 2009). Continuando o acréscimo de temperatura, os aldeídos fenólicos transformam-se em ácidos fenólicos e estes, depois, poderão ser precursores dos fenóis voláteis (Sarni *et al.*, 1990; Caldeira *et al.*, 2004) – Figura 1.11.

Quadro I.1 – Relação entre a temperatura e a taxa de degradação da lenhina (adaptado de Margarido, 2009).

Temperatura (°C)	Taxa de degradação da lenhina
100	1
105	2
110	3
115	5
120	9
125	15
130	25
135	41
140	66
145	105
150	165
155	260
160	401
165	610
170	927
175	1387
180	2042

O resultado da degradação da lenhina por via da queima é um dos aspetos mais marcantes para a composição da madeira e para a qualidade da vasilha (Nishimura *et al.*, 1983; Sarni *et al.*, 1991).

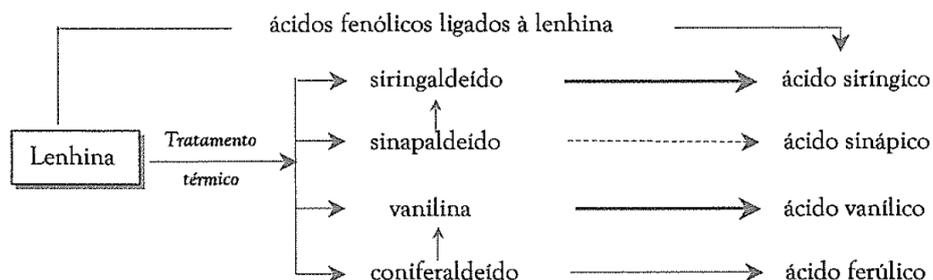


Figura 1.11 – Esquema de degradação da lenhina por ação do tratamento térmico (Canas, 2003)

I.5.3.1.2 - Hemiceluloses

O aquecimento, mesmo com temperaturas relativamente baixas (da ordem dos 120-130 °C), promove a despolimerização, seguida de desidratação, das hemiceluloses. Da degradação das pentoses resulta o furfural (Hodge, 1967), sendo a reação catalisada pelo ácido acético produzido a partir dos grupos acetilo das xilanas (Hillis, 1984; Biermann *et al.*, 1987). Sendo as hemiceluloses os polímeros mais termossensíveis da madeira (Fengel e Wegener, 1989), atuam como indicadores de degradação térmica da madeira, designadamente da lenhina (Sarni *et al.*, 1990), sendo alvo também de uma extensa degradação. A consequência mais evidente deste último aspeto é a acumulação de uma apreciável quantidade de furfural na madeira queimada (Hillis, 1984; Biermann *et al.*, 1987; Boindron *et al.*, 1988; Chatonnet, 1995b; Spilman *et al.*, 1997; Barbe *et al.*, 1998; Canas *et al.*, 2000, 2006).

I.5.3.1.3 - Celulose

A natureza da celulose torna-a mais resistente à temperatura que as hemiceluloses (Barnoud, 1980) e daí que a sua degradação só ocorra quando a temperatura da madeira é razoavelmente elevada, da ordem dos 200 °C (Fengel e Wegener, 1989). Pensa-se ainda que o teor de água da madeira condiciona este fenómeno (Fengel e Wegener, 1989; Bourgois e Goyonnet, 1988; Chatonnet, 1995).

A degradação térmica das hexoses do polímero celulósico envolve reações de desidratação e de oxidação (Fengel e Wegener, 1989) e origina compostos como o 5-hidroximetilfurfural e 5-metilfurfural (Hodge, 1967). Sendo a celulose, do ponto de vista quantitativo, o biopolímero mais importante da madeira, os teores relativamente baixos destes compostos

derivados na madeira queimada poderão justificar-se pela elevada resistência térmica do precursor (Barnoud, 1980).

A temperaturas elevadas ocorre degradação dos derivados furânicos, de que podem resultar diferentes compostos, como o ácido fórmico, levulínico e acético (Hodge, 1967), embora estas reações sejam limitadas (Kato, 1967).

I.6 – O ENVELHECIMENTO

Segundo o Regulamento CE nº 110/2008, as aguardentes vínicas devem ser envelhecidas durante um período mínimo de seis meses, em recipientes de madeira de carvalho. Para aguardentes produzidas em Denominações de Origem, em que a exigência é acrescida, o tempo de envelhecimento é definido nos respetivos Estatutos: um ano para Armagnac (Déc. nº 2009-1285); dois anos para Cognac (Déc. 2009-1146) e aguardente Lourinhã (Dec.-Lei nº 323/94).

Do ponto de vista de envelhecimento, a vasilha desempenha um papel crucial porque funciona como uma interface ativa entre o meio líquido (destilado) e o meio gasoso envolvente. Com efeito, em virtude das propriedades físicas e químicas da madeira, a vasilha é sede de uma multiplicidade de fenómenos, muito complexos, envolvendo os compostos do destilado, os compostos da madeira e o meio gasoso (Canas, 2003). Ao longo do processo de envelhecimento ocorrem alterações no destilado, que aprimoram as suas características físico-químicas e organoléticas, contribuindo para o aumento da qualidade da aguardente ao longo do tempo (Puech *et al.*, 1998; Canas *et al.*, 1999; Canas *et al.*, 2000a; Belchior *et al.*, 2001; Canas *et al.*, 2002; Belchior *et al.*, 2003; Patrício *et al.*, 2005; Caldeira *et al.*, 2006; Canas *et al.*, 2013). Estudos efetuados demonstram que estas alterações são a consequência da lenta e contínua difusão do oxigénio através da madeira e do batoque (Moutounet *et al.*, 1998, Canas *et al.*, 2009a) e da extração de compostos da madeira para a aguardente (Puech *et al.*, 1985; Belchior *et al.*, 2001; Canas *et al.*, 2002, 2013).

A taxa de extração dos compostos da madeira depende essencialmente da profundidade de impregnação e da subsequente transferência para a aguardente (Puech e Mosedale, 1998; Canas *et al.*, 2002; Patrício *et al.*, 2005), sendo dependente das características do destilado e da madeira (Canas *et al.*, 2002; Belchior *et al.*, 2003). Relativamente às reações de oxidação, dependem essencialmente do fenómeno de extração, e desempenham um papel muito importante na composição físico-química da aguardente vínica envelhecida (Belchior e San-Romão, 1982).

Puech *et al.* (1982), Puech (1987) e Viriot *et al.* (1993) comprovaram que a transferência e subsequente transformação dos derivados da lenhina é um dos fenómenos mais importantes para

a qualidade e diferenciação da aguardente. O processo de transferência pode decorrer segundo duas vias: por extração direta dos derivados que se encontram livres na madeira em consequência do tratamento térmico da mesma (ver I.5.3.1) ou por hidroalcoólise (Puech e Sarni, 1990)- Figura 1.12.

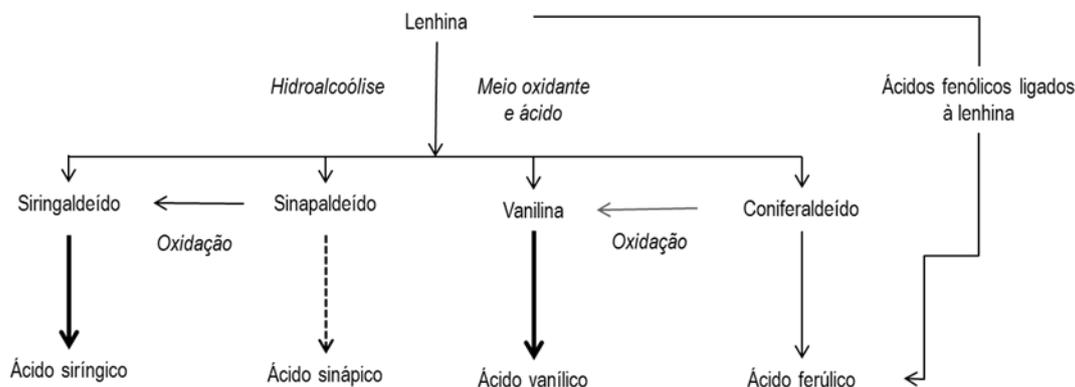


Figura 1.12 - Esquema da hidroalcoólise da lenhina.

Para além destes, existem diversos fenómenos que ocorrem durante o envelhecimento e que determinam a qualidade da aguardente: acetalizações, hidrolises, entre outros.

I.6.1 – Sistemas de envelhecimento

O envelhecimento processa-se normalmente segundo a tecnologia tradicional, sistema em que é utilizada a vasilha de madeira. Contudo, trata-se de uma tecnologia que envolve um custo elevado, devido ao longo período de contacto entre a madeira e a aguardente, bem como à existência de perda significativa deste último por evaporação (Moutounet *et al.*, 1998; Canas *et al.*, 2002). Para obviar as desvantagens do sistema tradicional, Singleton e Draper (1961) idealizaram a adição de fragmentos de madeira de carvalho ao vinho e, desde então, inúmeros estudos foram conduzidos e permitiram verificar a viabilidade desta tecnologia (Madrera *et al.*, 2003; Araptisas *et al.*, 2004; Clímaco *et al.*, 2004; Del Álamo *et al.*, 2004; Ortega-Heras *et al.*, 2004; Jordão *et al.*, 2005; Guchu *et al.*, 2006; Del Álamo *et al.*, 2006; Eiriz, 2007; Frangipane *et al.*, 2007; Sartini *et al.*, 2007; Nevares *et al.*, 2008; Canas *et al.*, 2009a,b; Koussissi *et al.*, 2009; Nevares *et al.*, 2009; Pérez-Magariño *et al.*, 2009; Caldeira *et al.*, 2010; Del Álamo *et al.*, 2010; Simón *et al.*, 2010; Cabrita *et al.*, 2011; Martins *et al.*, 2012; Sousa *et al.*, 2012; Canas *et al.*, 2013). Os resultados obtidos indicam que a qualidade do produto final depende da forma da madeira utilizada - aduelas, dominós, aparas, serradura, entre outros (del Álamo *et al.*, 2004; Guchu *et al.*, 2006; Eiriz *et al.*, 2007), da dimensão dos fragmentos (Campbell *et al.*, 2005; Simon *et al.*, 2010; Jordão *et al.*, 2012; Soares *et al.*, 2012), do nível de queima (Campbell *et al.*, 2005; Bozalongo *et al.*, 2007; Simon *et al.*, 2010; Jordão *et al.*, 2012; Soares *et al.*, 2012),

da espécie botânica (Campbell *et al.*, 2005; Rosso *et al.*, 2009, Simón *et al.*, 2009, Madrera *et al.*, 2010, Sanz *et al.*, 2010; Simon *et al.*, 2010; Jordão *et al.*, 2012; Soares *et al.*, 2012) e da dosagem (Gutiérrez Afonso, 2002), uma vez que estes fatores influenciam as cinéticas de extração/oxidação e a difusão dos compostos extraíveis da madeira (Afonso, 2002; Fan *et al.*, 2006), aliados ao tempo de contacto entre a madeira e o vinho, e a sua possível microoxigenação (Piracci *et al.*, 2001).

No domínio do envelhecimento da aguardente vínica, uma primeira abordagem foi efetuada por Belchior *et al.* (2003), à escala laboratorial, com madeira de castanheiro e de carvalho Limousin, em forma de micro-aparas e toros, com o intuito de monitorizar a cinética de extração de compostos fenólicos da madeira pela aguardente e explorar a potencialidade da oxigenação nas diversas modalidades.

Posteriormente, num outro projeto, avaliou-se os efeitos de diferentes sistemas de envelhecimento (vasilhas– tradicional; aduelas e dominós – alternativos), conjuntamente com a espécie botânica (castanheiro e carvalho Limousin) e com a oxigenação, nas características físico-químicas e organolépticas da aguardente vínica Lourinhã ao longo de dois anos e meio de envelhecimento, em escala piloto. Os resultados obtidos (Canas *et al.*, 2009a,b; Caldeira *et al.*, 2010) comprovam que a madeira de castanheiro se revela bastante interessante para o envelhecimento da aguardente vínica; os sistemas alternativos aceleram o envelhecimento da aguardente; as características físico-químicas e organolépticas das aguardentes obtidas nos diferentes sistemas permitem distingui-las entre si, no entanto, a qualidade global não é significativamente afetada pelo sistema; a composição química e a cor das aguardentes vnicas encontram-se estreitamente relacionadas com o sistema de envelhecimento, já que a inexistência de correlações positivas entre estas características, contrariando o verificado em aguardentes envelhecidas com a tecnologia tradicional (Belchior *et al.*, 2001; Canas, 2003) sugerem o envolvimento de muitos constituintes e dos diversos fatores que os governam especificamente em cada sistema.

Na tentativa de compreender os fenómenos e os fatores implicados nos dois tipos de sistemas, foi concebido um novo projeto de investigação “Envelhecimento de aguardente vínica à escala industrial em sistema alternativo, em comparação com o envelhecimento tradicional”, em execução desde maio de 2011, e em que este trabalho se enquadra. O projeto tem como objetivo comparar a tecnologia tradicional (vasilha de madeira) com a alternativa (depósitos de aço inoxidável com adição de aduelas), submetendo a mesma aguardente branca Lourinhã, ao contacto com duas espécies botânicas em simultâneo (carvalho Limousin e o castanheiro), com queima média mais.

II – MATERIAL E MÉTODOS

II.1 – DELINEAMENTO DO ENSAIO

Atendendo a que o objetivo do presente trabalho consiste na avaliação das características físico-químicas das madeiras utilizadas nos dois sistemas de envelhecimento, tendo em conta a influência da espécie botânica da madeira e do tratamento térmico a que foram sujeitas, procedeu-se à análise das madeiras das vasilhas (sistema tradicional) e dos lotes de aduelas produzidas para utilização no sistema alternativo, antes e após o tratamento térmico.

Para o envelhecimento tradicional recorreu-se à utilização de duas vasilhas de 650 L, constituídas por aduelas de madeiras de castanheiro e de carvalho, intercaladas e em igual proporção. No envelhecimento alternativo, foram utilizados dois depósitos de aço inoxidável de 3000 L, com aduelas (91cm x 5 cm x 1,8 cm) das mesmas madeiras, intercaladas e numa proporção equivalente à relação superfície/volume de uma vasilha de 650 L. As vasilhas e os depósitos de aço inoxidável foram colocadas na Adega Cooperativa de Lourinhã, em condições da prática enológica.

II.2 – MATERIAL

II.2.1 – Madeira não queimada

As madeiras de castanheiro português (CAST) e de carvalho francês da região de Limousin (CFL) utilizadas no fabrico das vasilhas foram sujeitas a um processo de secagem ao ar livre durante 34 e 40 meses, respetivamente, na tanoaria JM Gonçalves, em Palaçoulo – Miranda do Douro. Posteriormente, antes de ser realizado o tratamento térmico, foi recolhida uma amostra representativa de madeira não queimada (NQ) em toda a superfície interior de cada vasilha, de aproximadamente 100 g. As duas amostras de madeira foram identificadas com uma sigla seguida de um algarismo referente à vasilha (V1NQ e V2NQ) – Figura 2.1.

Relativamente às aduelas a adicionar nos depósitos, as madeiras de castanheiro português e de carvalho francês da região de Limousin foram sujeitas a um processo de secagem idêntico ao da madeira usada no fabrico das vasilhas, com uma duração de 33 e de 39 meses, respetivamente. Após o processo de secagem e antes da queima, foram recolhidas aleatoriamente duas aduelas (NQ) de cada espécie, devidamente identificadas e numeradas (CFL1NQ; CFL2NQ; CAST1NQ; CAST2NQ) – Figura 2.1.

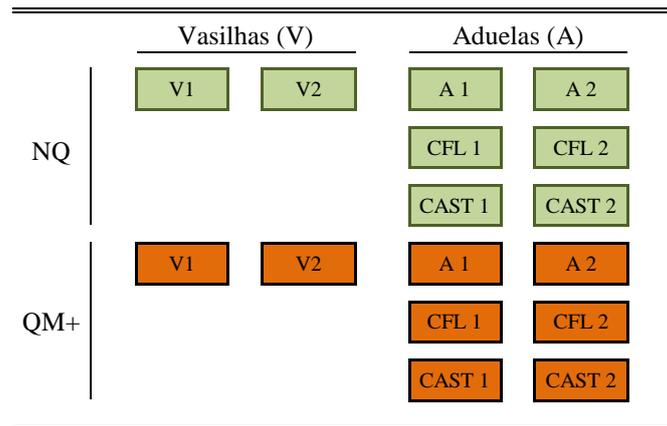


Figura 2.1 – Esquema da madeira não queimada e queimada

Por forma a mimetizar os sistemas de envelhecimento e para se poder efetuar uma comparação coerente entre eles, foi necessário garantir que as amostras de ambos sistemas disponham de igual proporção das espécies botânicas em estudo. Para isso, no sentido de reproduzir o conjunto das duas espécies botânicas que constituíam o sistema alternativo, procedeu-se à transformação da madeira das quatro aduelas em aparas, por plainagem de toda a superfície e em toda a espessura, à obtenção de serradura (ver II.3.1.1) e à mistura das mesma na seguinte proporção: 25% CFL1NQ; 25% CFL2NQ; 25% CAST1NQ; 25% CAST2NQ. Daqui resultaram duas amostras (A1NQ e A2NQ) – Figura 2.1.

II.2.2 – Madeira queimada

As vasilhas foram sujeitas a tratamento térmico recorrendo a um fogacho a lenha, com controlo automático através de sondas de temperatura. O período de tempo do tratamento térmico correspondeu a um total de 90 minutos (pré aquecimento + vergatura = 38 minutos; queima média+ = 52 minutos). A evolução da temperatura encontra-se representada no gráfico A.1 do Anexo A.

Após o tratamento térmico, durante a arrunhagem, procedeu-se à amostragem da madeira queimada (QM+) de cada vasilha. As aparas assim obtidas foram homogeneizadas e foi retirada uma amostra (com cerca de 150 g). As duas amostras de madeira foram identificadas com uma sigla e um algarismo referente à vasilha, seguida da designação da queima (V1QM+ e V2QM+) – Figura 2.1.

O tratamento térmico das aduelas foi realizado num forno industrial com temperatura controlada automaticamente (média de 240°C). Após o tratamento térmico, foram recolhidas aleatoriamente duas aduelas de cada espécie, posteriormente identificadas e numeradas, contemplando a designação do tipo de queima (CFL1QM+; CFL2QM+; CAST1QM+; CAST2QM+) – Figura 2.1. Para reproduzir o conjunto de aduelas queimadas das duas espécies

botânicas que constituíam o sistema alternativo procedeu-se à transformação da madeira das quatro aduelas em aparas, por plainagem de toda a superfície e em toda a espessura, à obtenção de serradura (ver II.3.1.1) e à mistura das mesma na devida proporção (25% CFL1QM+; 25% CFL2QM+; 25% CAST1QM+; 25% CAST2QM+), dando origem a duas amostras (A1QM+ e A2QM+) – Figura 2.1.

II.3 – MÉTODOS

II.3.1 – Métodos experimentais

II.3.1.1 - Obtenção de serradura

As aparas de madeira recolhidas diretamente em cada vasilha e as obtidas a partir de cada conjunto de aduelas foram transformadas em serradura num moinho elétrico (Retsch ZM100), ficando com um diâmetro de 0,5 mm (35 mesh). Da serradura entretanto homogeneizada e pesada, convenientemente acondicionada em frasco de vidro, foi recolhida uma amostra.

II.3.1.2 – Extração

Para todas as amostras de madeira em estudo (Figura 2.1), para reproduzir a extração dos compostos da madeira pela aguardente branca (77:23 % v/v; pH 5,45) da Adega Cooperativa de Lourinhã utilizada no ensaio, colocou-se 1 g de serradura em 20 mL de solução etanol/água com teor alcoólico e pH iguais aos da aguardente (sendo este último ajustado com ácido hidrocloreídrico), durante 180 minutos numa estufa, com temperatura controlada (20°C) e com agitação mecânica - 150 rpm (Caldeira *et al.*, 2004).

Com o propósito de comparar a composição da madeira queimada com a da aguardente envelhecida na mesma durante um ano (ver III.4) e de estudar o efeito da matriz (ver III.5), para as amostras V1QM+, V2QM+, A1QM+ e A2QM+ procedeu-se ainda à extração com a aguardente branca que serviu para encher as vasilhas e os depósitos de aço inoxidável utilizados neste ensaio.

Após a maceração, os extratos obtidos foram filtrados num funil de Büchner com um filtro de fibra de vidro Whatman GF/C 47mm (Maidstone, Inglaterra) e analisados.

II.3.2 – Métodos analíticos

II.3.2.1 - Determinação do teor de humidade da serradura

Recorreu-se a um analisador de humidade (*Mettler LJ16*), em condições operatórias otimizadas: 12,5 minutos a 100°C.

II.3.2.2 - pH

O pH foi determinado por potenciometria, segundo o método único OIV (OIV, 1990).

II.3.2.3 - Extrato seco

O extrato seco foi analisado de acordo com o método usual OIV(OIV, 1994).

II.3.2.4- Polifenóis totais

Os polifenóis totais foram quantificados através do Índice de polifenóis totais (Ipt) – resultado do produto do valor da absorvência a 280 nm pelo fator de diluição (Ribéreau-Gayon, 1970).

II.3.2.5- Características cromáticas

II.3.2.5.1 - Método CIELab 76

As características cromáticas foram determinadas pelo método CIELab, que se baseia na leitura da transmitância ao longo do espectro do visível, recorrendo a uma vasta gama de comprimentos de onda limitada pelos valores da sensibilidade do olho humano: 380 e 770 nm (Bakker *et al.*, 1986; Barros, 1991). Com este método é possível definir um espaço bidimensional CIELab, constituído pelas coordenadas retangulares L^* , a^* , b^* , e um espaço tridimensional CIELch, formado pelas coordenadas cilíndricas L^* , C^* e h^* (Barros, 1991), em que:

L^* traduz a luminosidade, correspondendo à transmitância, e varia entre 0 % (totalmente opaco) e 100 % (completamente transparente), sendo inversamente proporcional à intensidade da cor.

C^* representa a saturação ou pureza, exprimindo a maior ou menor monocromaticidade da cor.

h^* define a tonalidade, indicando o comprimento de onda dominante.

a^* varia entre verde (valores negativos) e vermelho (valores positivos), enquanto b^* varia entre azul (valores negativos) e amarelo (valores positivos).

Tendo por base o output do método, procedeu-se à seleção do valor de transmitância a 470 nm e à sua conversão em absorvência (A470), a qual é uma medida fiável da cor castanha, segundo Martins e Van Boekel (2003).

II.3.2.6- Método cromatográfico (HPLC) para a separação e a quantificação de compostos de massa molecular baixa

A separação e a quantificação de compostos fenólicos, designadamente ácidos fenólicos, aldeídos fenólicos e cumarinas, e de aldeídos furânicos das madeiras foram efetuadas através do método desenvolvido e validado por Canas *et al.* (2011).

II.3.2.6.1 – Padrões e solventes

No Quadro II.1 constam os padrões utilizados, sem qualquer purificação adicional.

Quadro II.1 – Padrões utilizados

Compostos	Pureza (%)	Marca
ácido elágico dihidratado	>98	Fluka
ácido gálico monohidratado	>99	Fluka
ácido vanílico	>97	Fluka
ácido siríngico	"purum"	Fluka
Vanilina	>99	Fluka
5-hidroximetilfurfural	97	Fluka
5-metil-furfural	>97	Fluka
Furfural	>99	Fluka
Umbelíferona	>98	Fluka
Escopoletina	>98	Fluka
Siringaldeído	98	Aldrich
Coniferaldeído	98	Aldrich
Sinapaldeído	98	Aldrich
4-hidroxibenzaldeído	98	Aldrich

Foram sempre utilizados solventes “HPLC gradient grade” (Merck, Darmstadt, Alemanha).

II.3.2.6.2 – Soluções de Calibração

As soluções foram preparadas com etanol/água (77:23 % v/v, a pH 5,45 ajustado com ácido hidroclorídico) imediatamente antes da sua utilização. Após filtração, em filtro de seringa Titan 0,45 µm (Scientific Resources Ltd., Gloucester, Inglaterra), foram analisadas por injeção direta.

II.3.2.6.3 – Amostras

Os extratos de madeira foram apenas adicionados de um padrão interno, 4-hidroxibenzaldeído (20 mg/L), filtrados em filtro de seringa Titan 0,45 µm e analisados por injeção direta.

II.3.2.6.4 – Equipamento

Utilizou-se um equipamento de cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) Lachrom Merck Hitachi (Merck, Darmstadt, Alemanha), constituído por: bomba quaternária L-7100; forno para colunas L-7350; detetor de UV-Vis L-7400; detetor de fluorescência L-7480; injetor automático L-7250 com sistema de termostatização.

O controlo, aquisição e tratamento de dados cromatográficos foi efetuado através do software HSM D-7000 (Merck, Darmstadt, Alemanha).

II.3.2.6.5 – Condições cromatográficas

Como fase estacionária foi escolhida uma coluna Purospher STAR RP-18 Endcapped (Merck, Darmstadt, Alemanha), 250 mm x 4,6 mm (5µm).

As demais condições cromatográficas, foram as seguintes:

- Temperatura da coluna – 40°C
- Débito – 1 mL/min
- Volume de injeção – 20µL
- Detecção – 280 nm para ácidos fenólicos e aldeídos furânicos; 320 nm para aldeídos fenólicos; 325 nm (excitação) e 454 nm (emissão) para cumarinas
- Solvente A – água/ ácido fórmico (98:2 % v/v)
- Solvente B – metanol/ água/ ácido fórmico (70:28:2 % v/v/v)
- Programa de eluição:

Tempo (min.)	% A	% B
0	100	0
3	100	0
25	60	40
43	40	60
55	40	60
60	20	80
65	20	80
85	100	0

II.3.2.6.6 – Identificação dos picos cromatográficos

A identificação dos picos cromatográficos foi efetuada por comparação dos seus tempos de retenção com os dos padrões internos (Quadro II.1), bem como pelos espectros UV-Vis. A pureza cromatográfica dos picos e os espectros UV-Vis (200-400 nm) foram obtidos num sistema cromatográfico Waters equipado com um detetor de díodos Waters 996, nas mesmas condições cromatográficas, e controlado pelo software Millennium 2010 (Waters, Milford, E.U.A.).

Relativamente aos picos 1 e 2, a identificação por detetor de díodos foi inconclusiva, não tendo sido possível efetuá-la por LC-MS devido ao limitado tempo disponível para a realização do presente trabalho.

II.3.2.6.7 – Determinação da concentração dos compostos de massa molecular baixa

O cálculo da concentração dos compostos em estudo foi baseado em curvas de calibração, efetuadas de acordo com o procedimento descrito em II.3.2.6.2. A concentração dos compostos correspondentes aos picos 1 e 2 foi expressa em padrão interno (4-hidroxibenzaldeído). No Anexo B apresentam-se as curvas de calibração e respetivas análises de variância da regressão. No Anexo C são indicados os valores obtidos na caracterização do método: i) linearidade, segundo a ISO 8466/1; ii) limiares analíticos, calculadas de acordo com o método descrito por Shrivastava e Gupta (2011); iii) sensibilidade, segundo o método proposto por Monteiro e Bertrand (1994).

II.3.3– Métodos Estatísticos

Atendendo ao delineamento experimental, o tratamento estatístico dos resultados consistiu em dois tipos de análises: análise de variância e análise multivariada. Foi ainda efetuada a análise de variância da regressão linear no estudo da linearidade do método cromatográfico utilizado.

II.3.3.1 – Análise de Variância

Para o estudo do efeito de cada fator, foi efetuada uma análise de variância simples, enquanto o estudo da interação de fatores implicou a realização de uma análise de variância dupla. Sempre que foi observado efeito significativo (P=95%), muito significativo (P=99%) ou altamente significativo (P=99,9%) do fator, procedeu-se à comparação das médias, pelo teste da mínima diferença significativa (LSD).

As análises foram realizadas através do programa *Statistica vs 98' edition* (Statsoft Inc., Tulsa, E.U.A.).

II.3.3.2 – Análise Multivariada

Para as variáveis com efeito altamente significativo, muito significativo e significativo no estudo das características das madeiras queimadas (ver III.2), a análise multidimensional implicou a utilização de um sistema de programas NTSYSpc vs 2.10q, desenvolvido por Rohlf em 1993 (*Exeter software*, New York, EUA). Como método de ordenação, para a representação gráfica dos objetos (OTUs) no espaço definido pelas variáveis analisadas selecionou-se o PCA –

Principal Components Analysis. Trata-se de uma variante da análise em componentes principais, na qual se pretende obter uma imagem da distribuição dos pontos representativos do OTUs no espaço a n dimensões (n representa o número de variáveis), reduzindo o número de dimensões iniciais. Para tal, os OTUs são projetados num novo sistema de eixos ortogonais, obtidos a partir dos n eixos iniciais, em que o primeiro, designado por primeira componente principal, é orientado segundo a direção de maior dispersão dos pontos representativos das modalidades. O segundo eixo (segunda componente principal), ortogonal ao primeiro e, portanto, com ele não correlacionado, é orientado segundo a direção de maior dispersão, e assim sucessivamente para os eixos remanescentes. Deste modo, cada um dos eixos é uma combinação linear das características utilizadas, devidamente ponderadas (Curvelo-Garcia *et al.*, 1987).

II.3.3.3 – Regressão Linear (Análise de variância)

O estudo das curvas de calibração para a quantificação dos compostos de massa molecular baixa (ver II.3.2.6.7) foi efetuado por regressão linear em Excel 2010 (Microsoft, E.U.A.). A decomposição das respetivas análises de variância, visando a determinação do erro puro e de ajustamento, foi realizada manualmente.

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1 - CARACTERÍSTICAS DAS MADEIRAS NÃO QUEIMADAS

Os resultados da análise de variância demonstram que as madeiras não queimadas usadas no fabrico das vasilhas e das aduelas a adicionar nos depósitos de aço inoxidável, diferenciam-se significativamente no índice de polifenóis totais, extrato seco, coordenada retangular a* (correspondente à tonalidade vermelha) e nos teores de ácido elágico, siringaldeído e do composto correspondente ao pico 1. Distinguem-se ainda muito significativamente na coordenada retangular b* (correspondente à tonalidade amarela), saturação (C*) e nos teores dos ácidos siríngico e vanílico – Quadro III.1.

Quadro III.1 – Características físico-químicas das madeiras não queimadas usadas nos diferentes sistemas de envelhecimento (extrato seco em g/ L; compostos de massa molecular baixa em mg/g de peso seco, excetuando cumarinas em µg/g de peso seco).

	Madeira (NQ)		
	<i>Efeito</i>	Vasilhas (V)	Aduelas (A)
pH	<i>ns</i>	4,42 ± 0,062	4,39 ± 0,122
Ipt	*	76,02 ± 0,488 b	58,55 ± 3,823 a
ES	*	5,36 ± 0,208 b	4,33 ± 0,040 a
L*	<i>ns</i>	86,55 ± 1,187	87,27 ± 0,082
a*	*	3,00 ± 0,182 b	2,16 ± 0,053 a
b*	**	44,23 ± 0,006 b	43,31 ± 0,048 a
C*	**	44,33 ± 0,007 b	43,36 ± 0,050 a
A 470	<i>ns</i>	0,21 ± 0,010	0,20 ± 0,001
gal	<i>ns</i>	2,29 ± 0,337	1,67 ± 0,008
van	-	nd	nd
sg	**	0,16 ± 0,010 b	0,02 ± 0,002 a
elg	*	1,47 ± 0,099 a	1,96 ± 0,095 b
vanil	**	0,05 ± 0,002 b	0,01 ± 0,001 a
sgald	*	0,01 ± 0,002 a	0,03 ± 0,002 b
cfald	-	nd	nd
snald	-	nd	nd
HMF	-	nd	nd
furf	-	nd	nd
5mfurf	-	nd	nd
umb	-	nd	nd
escop	**	5,16 ± 0,244 b	3,12 ± 0,07 a
pico 1	*	1,52 ± 0,060 b	1,32 ± 0,013 a
pico 2	<i>ns</i>	0,55 ± 0,062	0,50 ± 0,002
Total	<i>ns</i>	6,07 ± 0,370	5,59 ± 0,00

*Médias de 2 valores para vasilhas e aduelas; médias seguidas de letras diferentes na linha indicam diferença muito significativa (**P=99%) ou significativa (*P=95%); ns = diferença não significativa; nd – não detetado(limite de deteção indicado no Anexo C).*

A madeira não queimada usada no fabrico das vasilhas exhibe maior índice de polifenóis totais, extrato seco e, concordantemente tonalidades vermelha e amarela mais intensas e maior saturação, tal como observado por Canas *et al.* (2000b), e teores mais elevados de ácido siríntrico, vanilina e do composto correspondente ao pico 1. As aduelas apresentam maior teor de ácido elágico e siringaldeído.

Em termos globais, embora o efeito não seja significativo, é a madeira das vasilhas a que possui maior teor de compostos fenólicos de massa molecular baixa determinados por HPLC.

Tendo em conta que nos dois sistemas de envelhecimento foram utilizadas madeiras das mesmas espécies botânicas e na mesma proporção, as diferenças encontradas nas madeiras não queimadas podem ser atribuídas à variabilidade intraespecífica das mesmas, que normalmente se encontra associada à espécie botânica, à origem geográfica, à localização da floresta, à gestão silvícola, à árvore e à idade da árvore, como tem sido referenciado em diversos trabalhos sobre madeiras de carvalho e de castanheiro utilizadas em tanoaria (ver I.4.2).

Os efeitos observados indicam pois que as madeiras, uma das matérias-primas que integram o sistema de envelhecimento (madeira e aguardente) apresentam logo à partida, antes de serem sujeitas ao tratamento térmico, diferenças que poderão condicionar as características das correspondentes madeiras queimadas (Canas *et al.*, 2007) e, conseqüentemente, a composição físico-química da aguardente envelhecida.

III.2 - CARACTERÍSTICAS DAS MADEIRAS QUEIMADAS USADAS NO SISTEMAS DE ENVELHECIMENTO

III.2.1 – Validação das condições de extração

Previamente procedeu-se à comparação da composição físico-química das madeiras queimadas de cada uma das espécies botânicas sob forma de aduelas com a da mistura das mesmas (correspondente às aduelas colocadas no sistema alternativo de envelhecimento), com o objetivo de validar as condições de extração que serviram de base ao estudo dos sistemas, atendendo a que, enquanto:

i) Para o sistema tradicional que integra este ensaio, o estudo da composição química foi baseado em aparas de madeira recolhidas nas vasilhas após a queima (amostra representativa da proporção 50:50 de aduelas de carvalho francês da região de Limousin e de castanheiro, dispostas alternadamente);

ii) Para o sistema alternativo dispunha-se de aduelas de carvalho francês da região de Limousin e de castanheiro e as amostras foram retiradas dos lotes que foram posteriormente usados no ensaio. Assim, neste caso, para mimetizar a relação entre os dois tipos de madeira do sistema (ver II.1), foi necessário efetuar uma mistura de serradura dessas aduelas na proporção teórica de 50:50, a ser sujeita ao processo de extração.

Portanto, para validar o significado da mistura na prática, há que comparar a média dos valores obtidos para aduelas de carvalho Limousin e de castanheiro ($x \pm s$) com os valores obtidos para o sistema (QM+), resultante da mistura da madeira das aduelas de duas espécies botânicas, nos diferentes parâmetros em estudo – Quadro III.2.

Quadro III.2 – Características físico-químicas das madeiras em função das condições de extração (extrato seco em g/L de peso seco; compostos extraíveis em mg/g, excetuando cumarinas em µg/g de peso seco).

	Espécie Botânica (QM+)		Validação		
	CFL	CAST	Efeito	$x \pm s$	Sistema (QM+)/ Aduelas
pH	4,58 ± 0,246	4,25 ± 0,115	ns	4,42 ± 0,233	4,45 ± 0,002
Ipt	77,66 ± 44,849	133,24 ± 9,929	ns	105,45 ± 39,297	106,08 ± 4,674
ES	5,01 ± 2,250	9,40 ± 0,935	ns	7,20 ± 3,103	7,04 ± 0,313
L*	34,85 ± 23,899	16,94 ± 8,479	ns	25,90 ± 12,664	21,74 ± 1,028
a*	37,27 ± 0,098	36,42 ± 4,533	ns	36,85 ± 0,601	38,69 ± 0,265
b*	57,95 ± 38,199	29,17 ± 14,579	ns	43,56 ± 20,351	37,43 ± 1,760
C*	70,59 ± 31,409	47,06 ± 12,544	ns	58,83 ± 16,638	53,83 ± 1,414
A470	2,31 ± 1,401	3,33 ± 0,806	ns	2,82 ± 0,721	2,82 ± 0,103
Gal	0,14 ± 0,112	4,24 ± 3,397	ns	2,19 ± 2,897	2,19 ± 0,067
Van	0,52 ± 0,0019	0,51 ± 0,025	ns	0,51 ± 0,006	0,50 ± 0,027
Sg	0,20 ± 0,060	0,23 ± 0,098	ns	0,21 ± 0,023	0,21 ± 0,016
Elg	5,45 ± 4,749	11,37 ± 0,971	ns	8,41 ± 4,182	9,57 ± 0,585
Vanil	0,16 ± 0,022	0,19 ± 0,069	ns	0,18 ± 0,015	0,17 ± 0,010
Sgald	0,64 ± 0,120	0,48 ± 0,144	ns	0,56 ± 0,117	0,55 ± 0,008
Cfald	0,31 ± 0,206	0,31 ± 0,154	ns	0,31 ± 0,003	0,30 ± 0,011
Snald	1,73 ± 0,917	1,45 ± 0,808	ns	1,59 ± 0,203	1,53 ± 0,056
HMF	0,23 ± 0,024	0,23 ± 0,024	ns	0,23 ± 0,001	0,23 ± 0,008
Furf	2,80 ± 1,285	3,15 ± 0,031	ns	2,97 ± 0,245	3,02 ± 0,111
5mfurf	0,20 ± 0,012	0,18 ± 0,031	ns	0,19 ± 0,009	0,19 ± 0,011
Umb	0,00 ± 0,000	0,01 ± 0,014	*	0,00 ± 0,000a	0,01 ± 0,000b
Escop	0,77 ± 0,539	9,21 ± 9,849	ns	1,89 ± 1,590	4,87 ± 0,077
pico1	0,00 ± 0,00	0,10 ± 0,018	ns	0,05 ± 0,072	0,05 ± 0,001
pico2	0,00 ± 0,00	0,06 ± 0,004	ns	0,03 ± 0,045	0,03 ± 0,003
Total	12,39 ± 4,803	22,50 ± 1,238	ns	17,44 ± 7,144	18,56 ± 0,912

Médias de 2 valores para carvalho Limousin, castanheiro, e Sistema (QM+)/aduela; médias seguidas de letras diferentes na linha indicam diferença significativa (*P=95%); ns = diferença não significativo; x = média; s = desvio padrão.

É possível observar que só existe diferença significativa para a umbelíferona. Assim, de acordo com estes resultados, constata-se que a amostragem feita a partir das duas madeiras utilizadas no sistema alternativo obedece, de facto, à proporção 50:50 (castanheiro e carvalho), reproduzindo a proporção de madeira disposta neste tipo de sistema de envelhecimento, permitindo então efetuar uma comparação fiável dos sistemas de envelhecimento.

III.2.2 – Efeito do sistema de envelhecimento

Relativamente à comparação das madeiras queimadas utilizadas nos sistemas de envelhecimento em estudo (vasilhas e depósitos de aço inoxidável com aduelas sujeitas a QM+), é revelada a existência de diferenças significativas nos teores de ácido siríngico, vanilina, escopoletina e do composto correspondente ao pico 2, muito significativas em todas as características cromáticas, tal como nos teores de ácido vanílico, ácido elágico, coniferaldeído, sinapaldeído, furfural, 5-metilfurfural, no composto correspondente ao pico 1 e total de compostos de massa molecular baixa, e diferenças altamente significativas nos teores de siringaldeído e de umbelíferona – Quadro III.3.

Os resultados da análise de variância demonstram que a madeira queimada usada no fabrico das vasilhas apresenta maior luminosidade (L^*), coordenada retangular b^* (correspondente à tonalidade amarela) e saturação (C^*), enquanto o índice de polifenóis totais e o extrato seco são menores que na madeira das aduelas (embora sem efeito significativo).

Também se constata a existência de teores superiores de escopoletina e dos compostos correspondentes aos picos 1 e 2 nas vasilhas.

Inversamente, a madeira queimada das aduelas apresenta tonalidades amarela (a^*) e castanha (A470) mais intensas, e teores mais elevados da maioria dos compostos de massa molecular baixa que a madeira das vasilhas. Em consequência, é a madeira das aduelas a que exhibe maior teor no total de compostos de massa molecular baixa.

Esta diferenciação ocorrida nas aduelas poderá ser explicada com base nos seguintes aspetos: alguns autores provaram que as reações de Maillard ocorridas durante o processo de queima são responsáveis pela formação e acumulação de alguns compostos voláteis (Cutzach *et al.*, 1997) e não voláteis (Alañon *et al.*, 2010) na madeira. É também sabido que, por via destas reações, são originados alguns cromóforos-chave (compostos com elevado impacto na cor) que contribuem para as cores amarela, laranja, vermelha e castanha (Hofmann., 1998; Gokmen e Senyuva, 2006). As melanoidinas pertencem a este grupo de cromóforos e estão relacionadas com a cor castanha (Gokmen e Senyuva, 2006), sendo formadas durante o processo de queima da madeira

(Borrelli *et al.*, 2002), Canas *et al.* (2009b) consideram que estes compostos, se estiverem presentes na madeira queimada, são passíveis de serem extraídos pela aguardente durante o envelhecimento, o que é sustentado pelos resultados obtidos por Cruz *et al.* (2012) em aguardentes envelhecidas neste sistema alternativo. Portanto, a maior intensidade da absorvência a 470 nm na madeira queimada das aduelas, sugere a maior riqueza em melanoidinas (A470) e permite justificar a cor mais evoluída das aguardentes correspondentes.

Quadro III.3 – Características físico-químicas das madeiras queimadas usadas nos diferentes sistemas de envelhecimento (extrato seco em g/ L; compostos extraíveis em mg/g de peso seco, excetuando cumarinas em µg/g de peso seco).

	Sistema (QM+)		
	<i>Efeito</i>	Vasilhas (V)	Aduelas (A)
pH	<i>ns</i>	4,45 ± 0,043	4,45 ± 0,002
Ipt	<i>ns</i>	85,24 ± 5,581	106,08 ± 4,674
ES	<i>ns</i>	5,60 ± 0,450	7,04 ± 0,313
L*	**	53,51 ± 1,912 b	21,74 ± 1,028 a
a*	**	31,52 ± 0,563 a	38,69 ± 0,265 b
b*	**	80,10 ± 1,741 b	37,43 ± 1,760 a
C*	**	86,08 ± 1,413 b	53,83 ± 1,414 a
A 470	**	0,98 ± 0,029 a	2,82 ± 0,103 b
gal	<i>ns</i>	2,07 ± 0,316	2,19 ± 0,067
van	**	0,16 ± 0,023 a	0,50 ± 0,027 b
sg	*	0,10 ± 0,000 a	0,21 ± 0,016 b
elg	**	3,46 ± 0,112 a	9,57 ± 0,585 b
vanil	*	0,09 ± 0,011 a	0,17 ± 0,010 b
sgald	***	0,17 ± 0,005 a	0,55 ± 0,008 b
cfald	**	0,20 ± 0,001 a	0,30 ± 0,011 b
snald	**	0,67 ± 0,007 a	1,53 ± 0,056 b
HMF	<i>ns</i>	0,25 ± 0,040	0,23 ± 0,008
furf	**	0,57 ± 0,030 a	3,02 ± 0,111 b
5mfurf	**	0,07 ± 0,000 a	0,19 ± 0,011 b
umb	***	<i>nda</i>	0,01 ± 0,000 b
escop	*	5,32 ± 0,090 b	4,87 ± 0,077 a
pico 1	**	0,84 ± 0,093 b	0,05 ± 0,001 a
pico 2	*	0,34 ± 0,066 b	0,03 ± 0,003 a
Total	**	8,99 ± 0,246 a	18,56 ± 0,912 b

*Médias de 2 valores para vasilhas e aduelas; médias seguidas de letras diferentes na linha indicam diferença altamente significativa (*** P=99,9%), muito significativa (**P=99%) ou significativa (*P=95%); ns = diferença não significativa; nd – não detetado(limite de deteção indicado no Anexo C).*

Comparando os resultados obtidos com as madeiras não queimadas (Quadro III.1) e com as queimadas, verifica-se que a queima induz um aumento dos teores individuais da generalidade dos compostos de massa molecular baixa na madeira, tal como referido por van Jaarveld *et al.*

(2009), o que pode ser atribuído à temperatura mais elevada a que as aduelas estão sujeitas durante todo o tratamento térmico (ver II.2.2), tornando o fenómeno de síntese de compostos extraíveis a partir dos biopolímeros da madeira preponderante relativamente ao fenómeno de degradação dos compostos formados. Segundo Chatonnet (1999) e Hale *et al.* (1999), os compostos extraíveis de natureza fenólica aumentam significativamente e atingem o seu máximo com um nível de queima média.

Os ácidos fenólicos (ácido vanílico, siríngico e elágico), independentemente do sistema, apresentam um aumento por via da queima, tal como observado por Canas (2003) e por van Jaarsveld *et al.* (2009). Particularmente para o ácido elágico, o aumento deverá ser atribuído à degradação dos taninos elágicos (Matricardi e Waterhouse, 1999). De acordo com Puech *et al.* (1984), o incremento dos ácidos vanílico e siríngico nas madeiras, advém da intensidade da queima, que resulta da degradação direta da lenhina e dos derivados entretanto formados. Mas neste caso é verificado um decréscimo na concentração de ácido siríngico para o sistema tradicional.

Segundo Canas (2003), o aumento do teor dos aldeídos fenólicos pode ter origem na hidroalcoólise da lenhina. Francis *et al.* (1992), e Spillman *et al.* (1997) verificaram que nas madeiras a concentração de vanilina é altamente influenciada pelo tratamento térmico efetuado em tanoaria.

O furfural e 5-metilfurfural são os aldeídos furânicos que apresentam um maior aumento devido à queima (Sefton *et al.*, 1993; Canas *et al.*, 1999; Chatonnet, 1999; van Jaarsveld *et al.*, 2009), uma vez que não se encontram presentes na madeira não queimada (Quadro III.1) e, surgem na madeira queimadas (Quadro III.3).

No respeitante, do pico 1 e o pico 2, o comportamento exibido antes (Quadro III.1) e após queima (Quadro III.3), sugere que se trata de compostos termosensíveis.

Pela análise dos resultados constantes no Quadro III.3 é possível verificar que a composição química da madeira das aduelas reflete o efeito de uma queima mais intensa que a da madeira das vasilhas. Teoricamente a madeira das vasilhas e a das aduelas foram sujeitas ao mesmo nível de queima (QM+), mas na prática este facto não se verifica. Deve ser tomado em consideração que o processo de queima foi distinto e que a forma da madeira (a espessura das aduelas utilizadas no sistema alternativo é bastante menor que a das aduelas que constituem as vasilhas e, para além disso, ficaram as quatro faces totalmente expostas à fonte de calor, enquanto nas aduelas das vasilhas existe apenas uma face exposta) podem ter condicionado o efeito da queima. Segundo Fengel e Wegener (1989) não é só a temperatura que causa alterações nos constituintes da madeira, existindo outros fatores adicionais que influenciam o

processo de termodegradação, como o tempo, a atmosfera, a pressão e o teor de água da madeira. Por outro lado, a forma como foram recolhidas as amostras (II.2.2), pode ter introduzido alguma diferença.

Por outro lado, em termos globais, denota-se maior diferença entre madeiras queimadas (Quadro III.3) do que entre madeiras não queimadas (Quadro III.1), o que faz realçar a importância do tratamento térmico (Canas *et al.*, 2000b; Caldeira *et al.*, 2002) na diferenciação das madeiras utilizadas nos dois sistemas de envelhecimento.

Para melhor compreender o efeito da queima nas características físico-químicas da madeira, apresenta-se interação entre madeira (não queimada) e o sistema (madeira queimada) – Figuras 3.1 e 3.2.

Através da Figura 3.1 é possível verificar que, por a influência conjunta da madeira e do tipo de sistema de envelhecimento, existem quatro comportamentos distintos nos parâmetros analisados: i) aumento nos dois sistemas, mas mais evidente no sistema alternativo (aduelas); ii) aumento em ambos os sistemas, embora mais acentuado no sistema tradicional (vasilhas); iii) decréscimo em ambos os sistemas; iv) aumento nas vasilhas e decréscimo nas aduelas.

No primeiro comportamento são observados diferenças muito significativas no índice de polifenóis e extrato seco, e altamente significativas na coordenada retangular a^* (tonalidade amarela) e $A470$ (tonalidade castanha). Nos parâmetros analisados verifica-se que com o tratamento térmico ocorre um aumento de compostos extraíveis da madeira (Es), nomeadamente de natureza fenólica (Ipt) e, por consequência uma cor mais evoluída (com tonalidades amarela e castanha mais intensas) em ambos os sistemas, no entanto é na madeira das aduelas que esta diferença se denota com mais ênfase.

Por outro lado, com diferenças altamente significativas e apesar de se verificar este comportamento nos dois sistemas, é nas vasilhas que se reconhece um maior aumento de saturação (C^*).

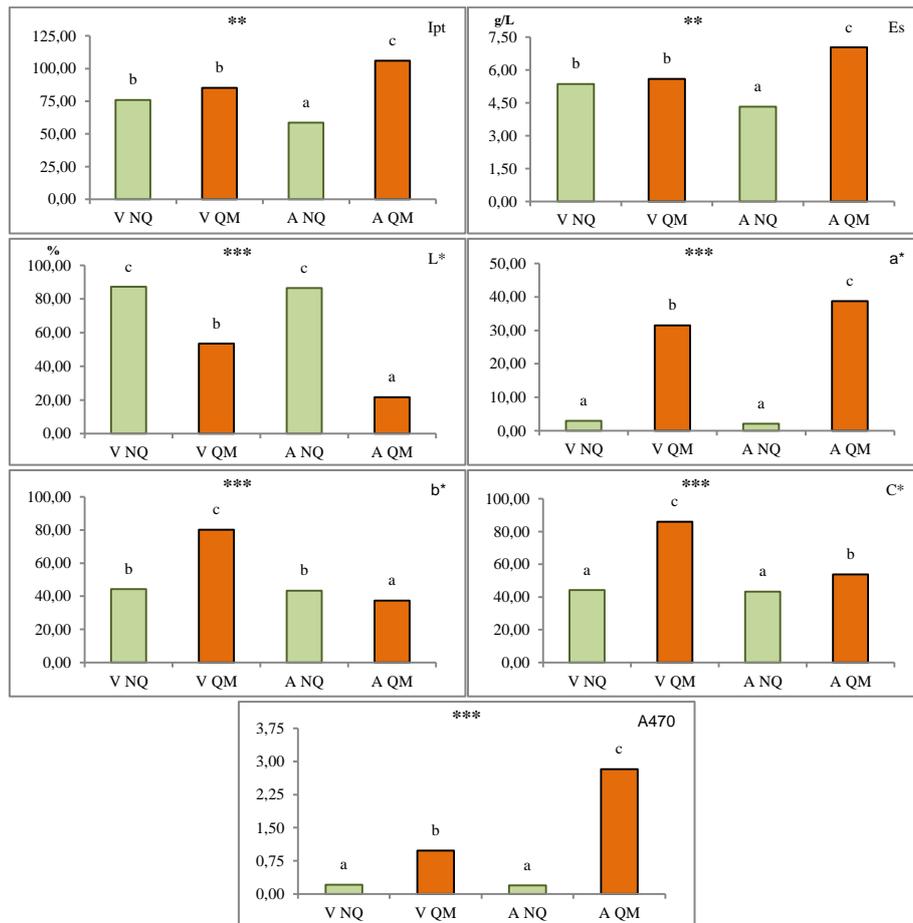


Figura 3.1 - Interaçãoda madeira com o sistema de envelhecimento nas características gerais. Altamente significativa (*) P=99,9%); muito significativa (**P=99%); significativa (*P=95%).Índice de polifenóis total (Ipt), extrato seco (ES), luminosidade (L*), coordenada a* (a*), coordenada b* (b*), saturação (C*) e tonalidade acastanhada (A470).**

Concordantemente com o primeiro comportamento descrito, e tal como observado por Canas *et al.* (2000a), por acção do tratamento térmico existe uma diminuição da luminosidade da madeira, ou seja, maior intensidade da cor. Este efeito ocorre tanto no sistema tradicional como no alternativo, sendo a diferença, altamente significativa, mais acentuada nas aduelas.

No entanto, verifica-se um comportamento curioso, relativamente à coordenada retangular b*, com diferenças altamente significativas, uma vez que há um aumento deste mesmo parâmetro nas vasilhas e uma diminuição nas aduelas, o que não corresponde ao verificado por Canas *et al.* (2000a), bem como em outros trabalhos de investigação sobre envelhecimento de aguardentes víquicas em sistema tradicional. Seria expectável existir um aumento da tonalidade amarela em ambos os sistemas, à semelhança do ocorrido para a tonalidade vermelha (a*). Este facto pode ter condicionado o segundo comportamento, ou seja, o aumento da saturação (C*), que não é tão evidente nas aduelas como verificado nas vasilhas.

No caso dos compostos de massa molecular baixa (Figura 3.2) constata-se que a alteração provocada pela madeira em interação com o sistema de envelhecimento gera três comportamentos distintos: i) aumento nos dois sistemas, mas mais evidente no sistema alternativo (aduelas); ii) maior diminuição nas aduelas; iii) decréscimo nas vasilhas e aumento nas aduelas.

No primeiro comportamento encontram-se incluídas a diferença muito significativa no 5-metilfurfural, e altamente significativas no ácido vanílico, ácido elágico, vanilina, siringaldeído, coniferaldeído, sinapaldeído, furfural e total de compostos de massa molecular baixa quantificados por HPLC. É verificado que com o tratamento térmico há um aumento em ambos os sistemas, tal como reportado por diversos autores (Chatonnet, 1999; Hale *et al.*, 1999; Canas *et al.*, 2000b; van Jaarsveld *et al.*, 2009; Martins *et al.*, 2012), mas é nas aduelas que esta diferença se revela mais acentuada, sugerindo a predominância do fenómeno de síntese relativamente ao de degradação, originando a acumulação de compostos na madeira.

O segundo caso contempla os compostos correspondentes ao pico 1 e pico 2, uma vez que estes são termossensíveis e, portanto, degradam-se por acção do tratamento térmico. Em ambos os compostos é possível verificar que há diferenças significativas, mas é no sistema alternativo que tal comportamento se nota mais.

Ao terceiro comportamento encontram-se associadas diferenças altamente significativas no ácido sirínico. Nas vasilhas os resultados contrariam o observado por Canas (2003) e por van Jaarsveld *et al.* (2009). Puech *et al.* (1984), Sarni *et al.* (1990), Rabier e Moutounet (1991), Chatonnet (1995) e Margarido (2009) defendem que o aumento do ácido sirínico está diretamente relacionado com a degradação da lenhina e, em particular, do sinapaldeído e siringaldeído entretanto formados na madeira (ver I.5.3.1).

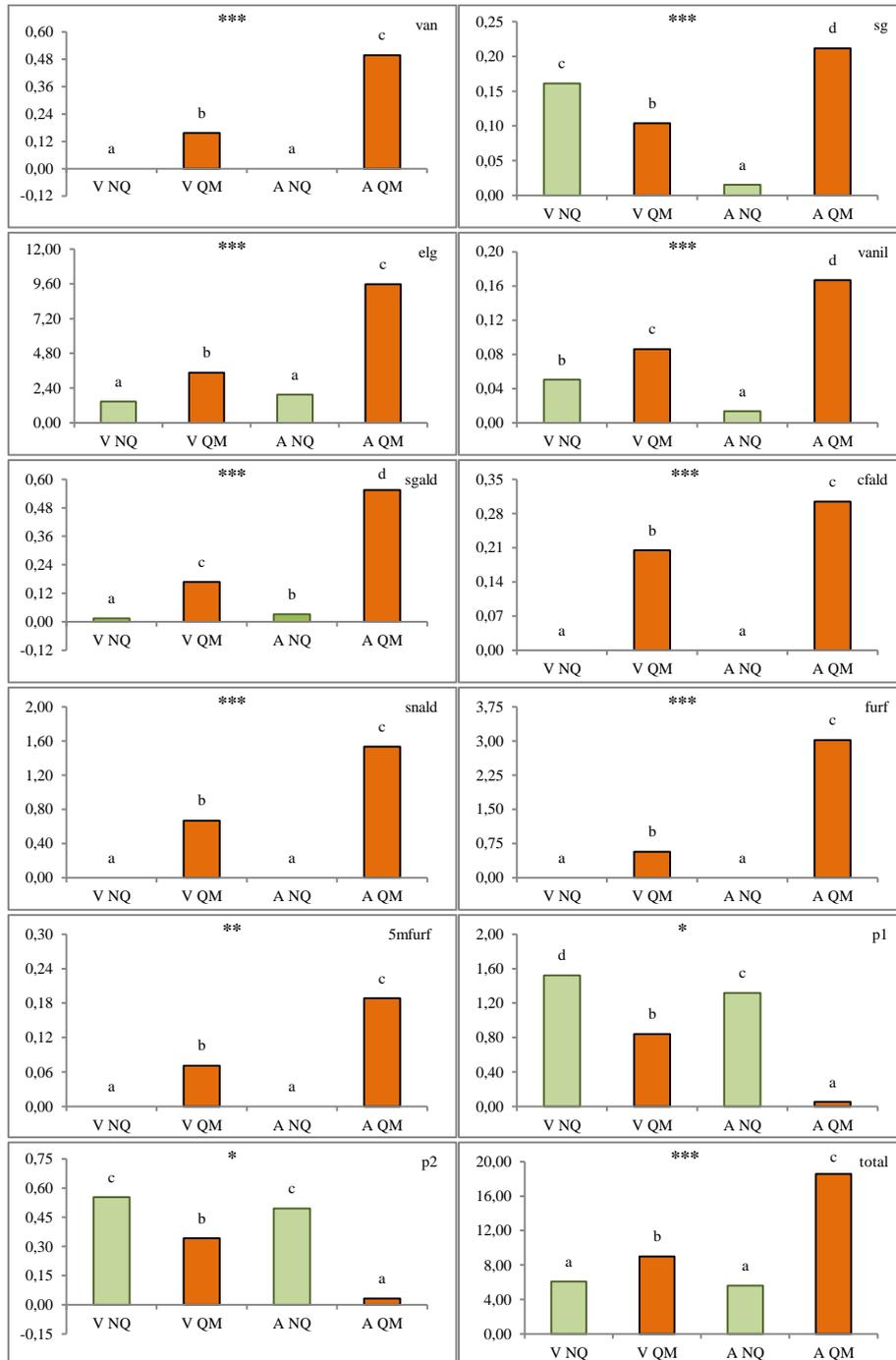


Figura 3.2 – Interação da madeira com o sistema de envelhecimento nos compostos de massa molecular baixa. Altamente significativa (*) P=99,9%); muito significativa (**P=99%); significativa (*P=95%).**Ácido vanílico (van), ácido siríngico (sg), ácido elágico (elg), vanilina (vanil), siringaldeído (sgald), coniferaldeído (cfald), sinapaldeído (snald), furfural (furf), 5-metilfurfural (5mfurf), pico 1 (p1), pico 2 (p2) e total.

Em termos gerais é possível concluir que o efeito do tratamento térmico é mais intenso nas aduelas, originando maior acumulação de compostos extraíveis e por consequência, uma cor mais evoluída, que se pode repercutir nas características da aguardente que envelhece no sistema alternativo.

Considerando as características cromáticas e os compostos de massa molecular baixa com efeito significativo, muito significativo ou altamente significativo, foi realizada uma análise em componentes principais para avaliar globalmente a influência destes parâmetros na discriminação dos sistemas de envelhecimento na perspectiva da madeira queimada neles usada.

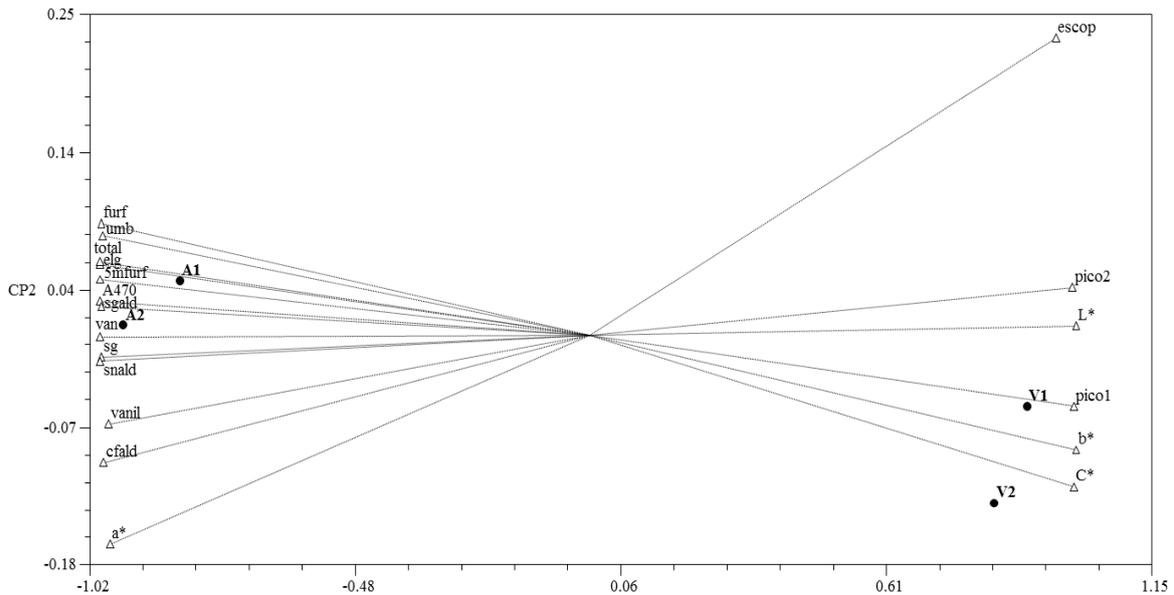


Figura 3.3 – Projeção das madeiras queimadas, pH, Ipt, ES, características cromáticas e compostos de massa molecular baixa no espaço definido pela 1ª e 2ª componentes principais; VI e V2 = vasilhas; A1 e A2 =

Os resultados obtidos revelam que as duas componentes principais explicam 98,90% da variância total e permitem efetuar a separação dos diferentes sistemas – Figura 3.3, indo ao encontro dos obtidos na análise de variância.

Através da primeira componente principal (CP1) é possível explicar 98,14% da variância total, com uma nítida separação de dois grupos: um formado pela madeira do sistema de envelhecimento tradicional (vasilhas) posicionado no troço positivo do eixo, e outro constituído pela madeira do alternativo (aduelas), localizado no troço negativo do eixo.

Os compostos que contribuem para a diferenciação das aduelas são, por ordem de importância, o ácido vanílico, o sinapaldeído, o ácido elágico, o total de compostos de massa molecular baixa (total), o 5-metilfurfural, o ácido sirínico, o siringaldeído, o furfural, a umbeliferona, o coniferaldeído, a coordenada retangular a* (tonalidade vermelha) e A470 (tonalidade castanha).

As vasilhas diferenciam-se sobretudo pela maior riqueza em três compostos extraídos, os compostos correspondentes aos picos 1 e 2 e escopoletina. A coordenada b* e a luminosidade (L*) também contribuem para a separação deste sistema em relação ao sistema alternativo.

III.3 – CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA DAS ESPÉCIES BOTÂNICAS UTILIZADAS NOS SISTEMAS DE ENVELHECIMENTO

As madeiras não queimadas correspondentes às duas espécies botânicas usadas nos diferentes sistemas de envelhecimento diferenciam-se apenas significativamente na coordenada b* (tonalidade amarela) e teor de escopoletina, e muito significativamente nos teores de ácido gálgico e de ácido vanílico - Quadro III.4.

Independentemente da espécie botânica, os ácidos fenólicos representam aproximadamente 65% do total de compostos de massa molecular baixa estudados, sendo a madeira de castanheiro a que apresenta maior teor (5,03 mg/g).

Importa salientar que o ácido gálgico é o ácido fenólico que se encontra em maior abundância na madeira de castanheiro (3,25 mg/g), tal como verificado por Canas (2003) e por Soares *et al.* (2009), contribuindo efetivamente para a sua distinção em relação à madeira de carvalho (0,05 mg/g), ou seja, funcionando efetivamente como marcador químico da madeira de castanheiro. É interessante constatar que a concentração deste ácido existente na madeira de castanheiro, por si só supera o teor de ácidos fenólicos da madeira de carvalho (2,03 mg/g).

O ácido elágico predomina na madeira de carvalho, tal como verificado por alguns autores (Viriot *et al.*, 1994, Simon *et al.*, 1997; Vivas *et al.*, 1996; Canas *et al.*, 2000b), sendo o composto que distingue esta espécie botânica, embora a diferença em relação à madeira de castanheiro não seja significativa.

O ácido vanílico foi detetado apenas na madeira de carvalho, tal como indicado por Soares *et al.* (2012), mas Canas (2003) quantificou este composto em ambas as madeiras embora tenha observado a sua predominância de castanheiro. A discrepância observada deverá ser atribuída à variabilidade intraespecífica da composição química da madeira (ver I.4.2).

A escopoletina contribui também para a distinção das madeiras. Puech e Moutounet (1988) referem a presença de escopoletina nas madeiras de carvalho não queimadas, cujo teor é a função da espécie botânica e da origem geográfica. É verificado, concordantemente, por Canas (2003), que a madeira de carvalho francês Limousin apresenta maior teor deste composto do que a de castanheiro.

Quadro III.4 – Composição físico-química das espécies botânicas da madeira antes e após a queima (compostos extraíveis em mg/g, excetuando cumarinas, em µg/g).

	Madeira NQ			Madeira QM+		
	Efeito	CFL	CAST	Efeito	CFL	CAST
pH	<i>Ns</i>	4,53 ± 0,098	4,20 ± 0,188	<i>ns</i>	4,58 ± 0,246	4,25 ± 0,115
Ipt	<i>Ns</i>	36,43 ± 3,540	68,52 ± 14,698	<i>ns</i>	77,66 ± 44,849	133,24 ± 9,929
ES	<i>Ns</i>	3,52 ± 0,307	4,63 ± 1,308	<i>ns</i>	5,01 ± 2,250	9,40 ± 0,935
L*	<i>Ns</i>	85,71 ± 0,557	90,71 ± 1,803	<i>ns</i>	34,85 ± 23,899	16,94 ± 8,479
a*	<i>Ns</i>	3,42 ± 0,152	0,95 ± 2,101	<i>ns</i>	37,27 ± 0,098	36,42 ± 4,533
b*	*	49,93 ± 0,405 b	34,18 ± 5,135 a	<i>ns</i>	57,95 ± 38,199	29,17 ± 14,579
C*	<i>Ns</i>	50,05 ± 0,394	34,23 ± 5,187	<i>ns</i>	70,59 ± 31,409	47,06 ± 12,544
A 470	<i>Ns</i>	0,23 ± 0,007	0,14 ± 0,030	<i>ns</i>	2,31 ± 1,401	3,33 ± 0,806
Gal	**	0,05 ± 0,002 a	3,25 ± 0,320 b	<i>ns</i>	0,14 ± 0,112	4,24 ± 3,397
Van	**	0,01 ± 0,000 b	nd a	<i>ns</i>	0,52 ± 0,019	0,51 ± 0,025
Sg	<i>Ns</i>	0,01 ± 0,009	0,02 ± 0,001	<i>ns</i>	0,20 ± 0,060	0,23 ± 0,098
Elg	<i>Ns</i>	1,94 ± 0,526	1,76 ± 0,399	<i>ns</i>	5,45 ± 4,749	11,37 ± 0,971
Vanil	<i>Ns</i>	0,00 ± 0,002	0,03 ± 0,028	<i>ns</i>	0,16 ± 0,022	0,19 ± 0,069
Sgald	<i>Ns</i>	0,02 ± 0,006	0,02 ± 0,013	<i>ns</i>	0,64 ± 0,120	0,48 ± 0,144
Cfald	-	nd	nd	<i>ns</i>	0,31 ± 0,206	0,31 ± 0,154
Snald	-	nd	nd	<i>ns</i>	1,73 ± 0,917	1,45 ± 0,808
HMF	-	nd	nd	<i>ns</i>	0,23 ± 0,024	0,23 ± 0,024
Furf	-	nd	nd	<i>ns</i>	2,80 ± 1,285	3,15 ± 0,031
5mfurf	-	nd	nd	<i>ns</i>	0,20 ± 0,012	0,18 ± 0,028
Umb	<i>Ns</i>	0,0009 ± 0,001	0,0001 ± 0,00003	<i>ns</i>	0,01 ± 0,01	0,0007 ± 0,00014
Escop	*	5,70 ± 1,179 b	0,23 ± 0,280 a	<i>ns</i>	8,99 ± 9,66 a	0,77 ± 0,54 a
pico 1	<i>Ns</i>	0,86 ± 0,057	1,64 ± 0,455	*	0,00 ± 0,000 a	0,10 ± 0,018 b
pico 2	<i>Ns</i>	0,36 ± 0,002	0,52 ± 0,131	**	0,00 ± 0,000 a	0,06 ± 0,004 b
Total	<i>Ns</i>	3,26 ± 0,470	7,24 ± 1,350	<i>ns</i>	12,39 ± 4,803	22,50 ± 1,238

Médias de 2 valores para Carvalho Limousin e Castanheiro; em Espécie NQ e em Espécie QM+, médias seguidas de letras diferentes na linha indicam diferença muito significativa (**P=99%) ou significativa (*P=95%); *ns* = diferença não significativa; nd – não detetado (limite de deteção indicado no Anexo C).

A existência de aldeídos furânicos em concentração inferior ao limite de deteção nas madeiras não queimadas vai ao encontro dos resultados obtidos em estudos anteriores (Nishimura *et al.*, 1983; Mondedeu *et al.*, 1988; Canas *et al.*, 2000b). A não deteção destes aldeídos nas duas espécies botânicas justifica o verificado nas madeiras não queimadas usadas no fabrico das vasilhas e das aduelas (III.1).

Pese embora a ausência de efeito significativo, a madeira de castanheiro apresenta maior teor total de compostos de massa molecular baixa (aproximadamente 7,25 mg/g).

Os resultados da análise de variância demonstram que após a queima existe uma atenuação das diferenças entre a composição físico-química das madeiras em estudo, sendo apenas discriminantes os teores de escopoletina e dos compostos correspondentes aos picos 1 e 2, os

quais apresentam teores mais elevados na madeira de castanheiro – Quadro III.4. Importa salientar que a elevada variabilidade intraespecífica e a variabilidade associada ao tratamento térmico da madeira (ver I.5.3) podem ser parcialmente responsáveis pelo efeito observado.

Ainda assim, é evidente que o tratamento térmico origina, em qualquer das espécies botânicas, um aumento substancial ao nível do índice de polifenóis totais, do extrato seco e da maioria dos compostos de massa molecular baixa, com particular incidência nos aldeídos furânicos. Este efeito resulta da degradação dos biopolímeros da madeira: a lenhina origina ácidos fenólicos e aldeídos fenólicos (ver I.5.3.1), da celulose resultam o 5-hidroxiacetilfurfural e o 5-metilfurfural (ver I.5.3.3) e a partir das hemiceluloses forma-se o furfural (ver I.5.3.2), que se acumulam na madeira e poderão posteriormente ser extraídos pela aguardente.

Para a maioria dos parâmetros analisados nas madeiras antes e após a queima, a interação entre espécie e queima não é significativa, com a exceção do 5-metilfurfural (Figura 3.4). Pela análise da Figura 3.4 é possível verificar que o tratamento térmico induz um aumento significativo do teor deste aldeído furânico, de forma mais acentuada no carvalho Limousin. Canas (2003) verificaram uma evolução semelhante em ambas as espécies botânicas

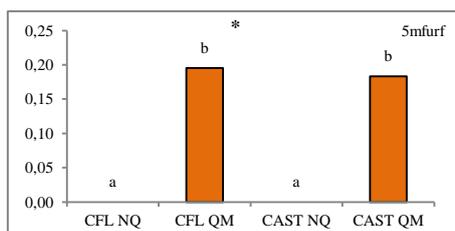


Figura 3.4 - Interação da espécie botânica com a queima para o 5-metilfurfural.

III.4 – COMPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA MADEIRA USADA NOS SISTEMAS DE ENVELHECIMENTO COM A DA AGUARDENTE VINICAS NELES ENVELHECIDA

Por último, são comparadas as características das madeiras utilizadas nos dois sistemas de envelhecimento em estudo com as das correspondentes aguardentes vínicas envelhecidas, no sentido de melhor compreender os fenómenos subjacentes ao envelhecimento e as suas repercussões na qualidade da aguardente, atendendo às dúvidas surgidas nos trabalhos anteriores (Canas *et al.*, 2009b; Cruz *et al.*, 2012) – ver I.6.

Para o efeito, recorre-se aos resultados obtidos na extração das madeiras queimadas utilizadas nos dois sistemas de envelhecimento com aguardente branca (utilizada no ensaio) e aos resultados entretanto obtidos na análise da aguardente vínica da adega Cooperativa de Lourinhã com um ano de envelhecimento nestes sistemas.

O envelhecimento da aguardente vínica em madeira é de extrema importância, uma vez que a madeira é a única fonte de compostos fenólicos e de alguns derivados furânicos da aguardente (Canas, 2003). Assim, com a Figura 3.5 pretende-se ilustrar, tal transferência de compostos fenólicos e derivados furânicos da madeira para a aguardente ao fim de um ano de envelhecimento. Já os resultados obtidos para as características cromáticas e pH são apresentados no Quadro III.5, pois os valores paramétricos ao longo do tempo podem não tender a aumentar, o que não invalida o facto da aguardente se encontrar em constante evolução, antes pelo contrário.

No sistema tradicional (Quadro III.5 e Figura 3.5), correspondente à aguardente envelhecida em vasilhas comparada com a respetiva madeira que a envelheceu, são observadas diferenças significativas no pH, coordenada retangular b^* , na saturação (C^*), no teor de vanilina, siringaldeído e sinapaldeído, muito significativo na luminosidade (L^*), coordenada retangular a^* (tonalidade vermelha), A470 (tonalidade acastanhada), no extrato seco, nos ácidos gálico, sirínico, elágico e nos aldeídos furânicos e, altamente significativo no total de compostos de massa molecular baixa.

Para o sistema alternativo (Quadro III.5 e Figura 3.5), constata-se a existência de diferenças significativas nos teores de ácido gálico, siringaldeído e coniferaldeído, muito significativas no pH, ácido sirínico, vanilina, sinapaldeído, hidroximetilfurfural e furfural e, altamente significativas na luminosidade, coordenada retangular a^* (tonalidade vermelha), coordenada retangular b^* (tonalidade amarela), A470 (tonalidade castanha), no índice de polifenóis totais, extrato seco, ácidos vanílico e elágico, 5-metilfurfural e total de compostos massa molecular baixa.

Quadro III.5 – pH e características cromáticas das madeiras queimadas usadas nos diferentes sistemas de envelhecimento e das respectivas aguardentes vínicas com um ano de envelhecimento.

	Efeito	Sistema Tradicional		Efeito	Sistema Alternativo	
		Vasilhas	Aguardente		Aduelas	Aguardente
pH	*	4,43 ± 0,02 a	4,59 ± 0,04 b	**	4,45 ± 0,02 a	4,79 ± 0,04 b
L*	**	57,99 ± 1,66 a	84,78 ± 2,46 b	***	23,97 ± 0,02 a	84,55 ± 0,10 b
a*	**	28,71 ± 1,67 b	1,90 ± 1,39 a	***	39,77 ± 0,01 b	4,87 ± 0,02 a
b*	*	81,09 ± 1,85 b	47,58 ± 6,33 a	***	41,27 ± 0,03 a	56,63 ± 0,18 b
C*	*	86,03 ± 2,30 b	47,62 ± 6,38 a	ns	57,31 ± 0,03	56,84 ± 0,18
A 470	**	0,87 ± 0,08 b	0,23 ± 0,00 a	***	2,73 ± 0,00 b	0,27 ± 0,00 a

Médias de 2 valores para vasilhas, aduelas e aguardentes; médias seguidas de letras diferentes na linha indicam diferença altamente significativa (***P= 99,9%), muito significativa (**P=99%) ou significativa (*P=95%).

Comparando as aguardentes envelhecidas nos dois sistemas, é possível constatar que a aguardente envelhecida no sistema tradicional (vasilhas) apresenta maior índice de polifenóis, mais extrato seco mas menor evolução da cor, traduzida por maior luminosidade (maior intensidade de cor), menor coordenada a*, coordenada b* e saturação. Cruz *et al.* (2012) verificou a mesma tendência em aguardentes com seis meses de envelhecimento neste mesmo sistema, refletindo que a maior riqueza na composição química destas aguardentes não corresponde a uma maior evolução do ponto de vista cromático, o que contraria o verificado por Canas *et al.* (2000a), Belchior *et al.* (2001) e Canas (2003) com aguardentes vínicas envelhecidas no sistema tradicional.

Durante o envelhecimento a aguardente enriquece-se com substâncias que são extraídas da madeira, e que constituem o extrato seco. Uma vez que o tratamento térmico da madeira utilizada nos dois sistemas de envelhecimento em estudo é diferente embora o nível de queima seja teoricamente igual, tal como já referido (ver II.2.2), os resultados obtidos sugerem que o tratamento térmico das vasilhas permitiu uma maior extração dos compostos comparando com as aduelas utilizadas para o envelhecimento da aguardente vínica nos depósitos, isto reflete-se no extrato seco das aguardentes correspondentes. No entanto, como demonstrado na Figura 3.5, independentemente do sistema de envelhecimento, verifica-se que a madeira relativamente à aguardente apresenta maior extrato seco, índice de polifenóis total e, concordantemente maior coordenada retangular a* (tonalidade vermelha), saturação e maior tonalidade castanha (A470), e menor luminosidade (Canas *et al.*, 2000a; Canas, 2003). É pois expectável que a aguardente vínica envelhecida nestes dois sistemas tenda a assimilar o potencial da madeira ao longo do tempo. Atendendo a que a madeira das aduelas apresenta maior extrato seco e índice de polifenóis totais (Figura 3.5), deverá ser a aguardente vínica correspondente a que futuramente

irá ser a mais rica no que respeita aos parâmetros referidos. Esta tendência pode ir ao encontro do verificado por Canas *et al.* (2009b) num ensaio realizado em escala piloto.

São as madeiras das aduelas que apresentam maior teor total de compostos de massa molecular baixa – Figura 3.5, tal como se observa nas aguardentes com um ano de envelhecimento. Estes resultados contrariam os obtidos por Canas *et al.* (2009a) e por Cruz *et al.* (2012) em aguardentes de ensaio em escala piloto e à escala industrial, respetivamente (ver I.6).

Ao contrário do observado por Cruz *et al.* (2012), as aguardentes com um ano de envelhecimento em depósitos de aço inoxidável com aduelas já apresentam um teor em compostos fenólicos superior ao das aguardentes correspondentes ao sistema tradicional. No tratamento térmico, a intensidade da queima e a dimensão das aduelas podem ter favorecido a síntese de compostos fenólicos resultantes da degradação dos biopolímeros (Sarni *et al.*, 1990; Rabier e Moutounet, 1991; Canas *et al.*, 2000c; Canas *et al.*, 2007), e provocado uma alteração mais intensa na estrutura da madeira (Hale *et al.*, 1999). Pelo que se pode constatar na Figura 3.2, são as aduelas que sofreram maior degradação térmica, pelo comportamento observado nomeadamente nos pico 1 e pico 2; por outro lado, (Figura 3.5) são as aduelas que após o tratamento térmico, apresentam maior teor de compostos fenólicos.

O efeito do tratamento térmico também influencia a estrutura da madeira, formando pequenas fissuras na parte superficial da mesma, o que poderá facilitar a penetração da aguardente em maior profundidade, e por consequência favorecer a extração dos compostos acumulados essencialmente por ação do tratamento térmico (László, 1995). Segundo Canas (2003), o efeito em questão pode ser resultante da ação conjugada da maior disponibilidade de compostos e do aumento da permeabilidade da madeira, que permite uma melhor acessibilidade da aguardente aos sítios de extração.

Comparativamente com as aguardentes envelhecidas em aduelas, os teores de aldeídos furânicos encontrados no seu conjunto, são superiores aos das aguardentes envelhecidas nas vasilhas, com exceção do 5-metilfurfural. Cruz *et al.* (2012) verificou a mesma diferenciação relativamente ao 5-hidroximetilfurfural.

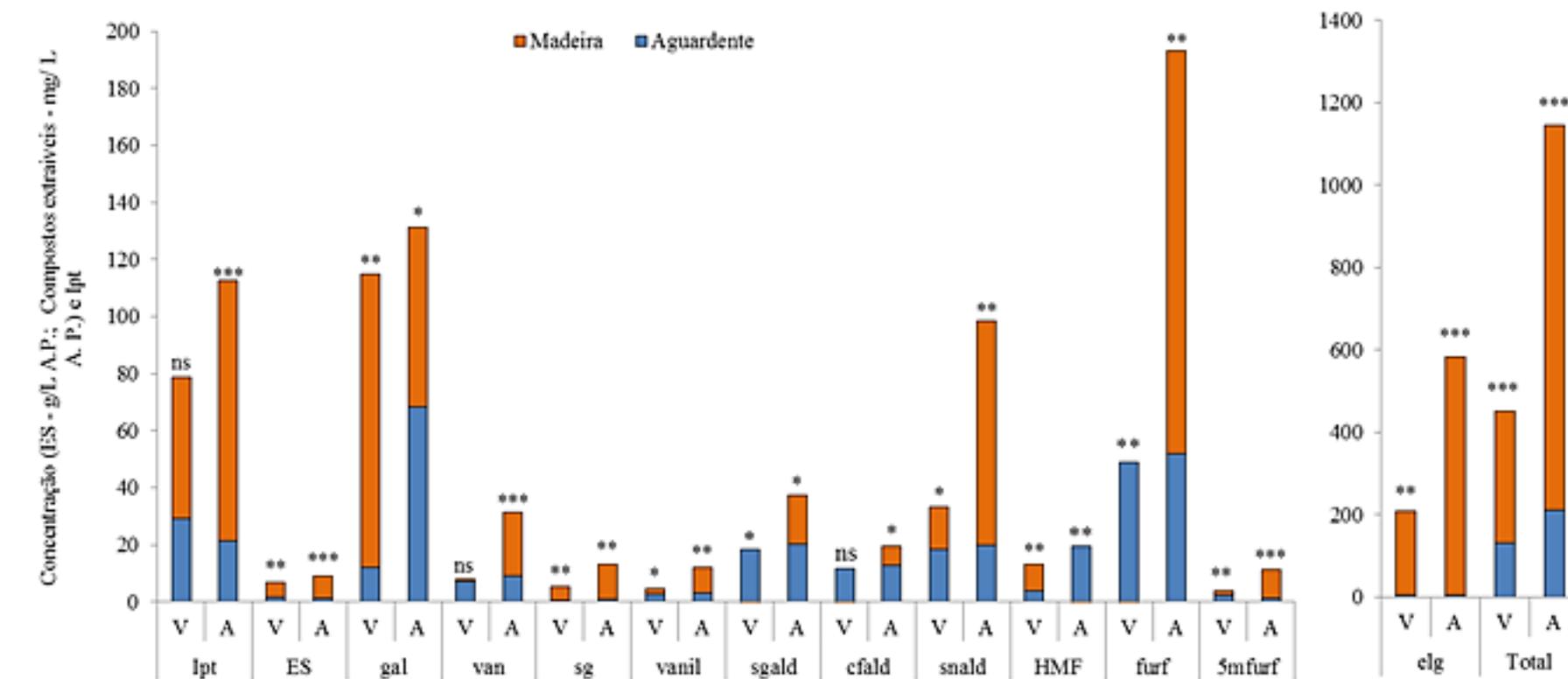


Figura 3.5 – Constituintes da madeira queimada (potencial de compostos extraíveis) e da aguardente vínica em função do sistema de envelhecimento; V – vasilhas; A- aduelas em depósitos de aço inoxidável; columnas assinaladas indicam: *diferença altamente significativa* (** $P=99,9\%$), *muito significativa* (** $P=99\%$) ou *significativa* (* $P=95\%$).

Onishi *et al.*(1977), Jeuring e Koppers (1980), Canas *et al.* (2004) e Caldeira *et al.* (2010), demonstraram que os aldeídos furânicos já se encontram no destilado. Este facto justifica o comportamento do 5-hrdoximetilfurfural na aguardente com um ano envelhecimento, uma vez que o seu teor excede o potencial existente na madeira das aduelas. O mesmo se verifica para a aguardente envelhecida em vasilhas no que respeita ao teor de furfural, que foi já referido por Canas *et al.* (2004), Patricio *et al.* (2005) e Cruz *et al.* (2012) como o composto que apresenta maior taxa de extração/oxidação logo nos primeiros meses de envelhecimento. Com efeito, o furfural provém em parte das hemiceluloses da madeira e como estes biopolímeros são preferencialmente degradados, contribuem para que o furfural seja o aldeído furânicos mais abundante da madeira queimada (Biermann *et al.*, 1987; Rabier e Moutounet, 1991; Chatonnet, 1995; Canas *et al.*, 2007) e das aguardentes correspondentes (Canas, 2003).

Relativamente à análise das correlações (Quadro III.6), é possível constatar que para a maior parte dos parâmetros analisados entre a madeira queimada e a aguardente nela envelhecida não existe uma correlação linear, sugerindo assim que as características físico-químicas da aguardente com um ano de envelhecimento não dependem só do processo de queima, mas podem estar associadas também a outros fatores, tais como a oxidação lenta e contínua e a evaporação (Vivas e Glories, 1993; Moutounet *et al.*, 1998; Singleton, 1995; Canas *et al.*, 2002). Com efeito, segundo Belchior e San-Romão (1982), as reações de oxidação têm um papel preponderante na composição físico-química da aguardente vínica envelhecida.

Quadro III.6 - Coeficiente de correlação linear entre a composição físico-química da madeira utilizada nos sistemas de envelhecimento e da aguardente vínica com um ano de envelhecimento

	Madeira queimadas																			
	pH	Ipt	ES	L*	a*	b*	C*	A470	gal	van	elg	vanil	sgald	cfald	snald	HMF	furf	5mfurf	Total	
pH	0,581* (0,419)																			
Ipt		-0,921 (0,079)																		
ES			-0,764 (0,236)																	
L*				0,141 (0,859)																
a*					0,832 (0,168)															
b*						-0,845 (0,155)														
C*							-0,865 (0,135)													
A470								0,987 (0,013)												
gal									0,784 (0,216)											
van										0,997 (0,003)										
elg											-0,913 (0,087)									
vanil												0,718 (0,282)								
sgald													0,450 (0,550)							
cfald														0,431 (0,569)						
snald															0,458 (0,542)					
HMF																-0,132 (0,868)				
furf																	0,410 (0,590)			
5mfurf																		-0,988 (0,012)		
Total																				0,944 (0,056)

* Coeficiente de correlação (nível de significância)

III.5 – EFEITO DA MATRIZ

Complementarmente, com o objetivo de verificar se a solução etanol-água mimetizava bem a extração dos compostos da madeira pela aguardente, procedeu-se a uma extração com aguardente vínica branca (ver II.3.1.2). Para tal, recorreu-se à madeira do sistema tradicional (vasilhas) e do alternativo (aduelas) e efectuou-se o estudo da sua composição físico-química, em duplicado.

Os resultados da análise de variância (Quadro III.6) indicam que as diferenças encontradas são desprezáveis: existem apenas no ácido sirínico e no furfural no sistema alternativo; na coordenada retangular a*, no siringaldeído, na umbelíferona e no composto correspondente ao pico 1 no sistema alternativo.

Independentemente do sistema (analisando “todos os sistemas”), não foi detetado efeito da matriz.

Com base nestes resultados, é possível concluir que a extração efectuada com a solução etanol-água reproduz efectivamente a extração real dos compostos da madeira pela aguardente branca, validando assim o procedimento de análise das madeiras baseado na solução modelo, bem como a comparação entre a composição físico-química das madeiras queimadas e das correspondentes aguardentes vínicas com um ano de envelhecimento.

Quadro III.7 – Efeito da matriz em todos os sistemas de envelhecimento, no sistema tradicional e no sistema alternativo (compostos extraíveis em mg/g, excetuando cumarinas, em µg/g).

	Todos os Sistemas			Sistema Tradicional			Sistema Alternativo		
	<i>Efeito</i>	Etanol	Aguardente	<i>Efeito</i>	Etanol	Aguardente	<i>Efeito</i>	Etanol	Aguardente
pH	<i>ns</i>	4,45 ± 0,025	4,44 ± 0,021	<i>ns</i>	4,45 ± 0,043	4,43 ± 0,017	<i>ns</i>	4,45 ± 0,002	4,45 ± 0,025
Ipt	<i>ns</i>	95,66 ± 12,744	95,67 ± 19,849	<i>ns</i>	85,24 ± 5,581	78,84 ± 6,812	<i>ns</i>	106,08 ± 4,674	112,51 ± 1,386
ES	<i>ns</i>	6,32 ± 0,887	6,16 ± 0,929	<i>ns</i>	5,60 ± 0,450	5,37 ± 0,293	<i>ns</i>	7,04 ± 0,313	6,95 ± 0,047
L*	<i>ns</i>	37,62 ± 18,389	40,98 ± 19,662	<i>ns</i>	53,51 ± 1,912	57,99 ± 1,664	<i>ns</i>	21,74 ± 1,028	23,97 ± 0,020
a*	<i>ns</i>	35,11 ± 4,154	34,24 ± 6,458	<i>ns</i>	31,52 ± 0,563	28,71 ± 1,666	*	38,69 ± 0,265 a	39,77 ± 0,008 b
b*	<i>ns</i>	58,76 ± 24,680	61,18 ± 23,020	<i>ns</i>	80,10 ± 1,741	81,09 ± 1,851	<i>ns</i>	37,43 ± 1,760	41,27 ± 0,033
C*	<i>ns</i>	69,96 ± 18,655	71,67 ± 16,634	<i>ns</i>	86,08 ± 1,413	86,03 ± 2,301	<i>ns</i>	53,83 ± 1,414	57,31 ± 0,029
A 470	<i>ns</i>	1,90 ± 1,064	1,80 ± 1,074	<i>ns</i>	0,98 ± 0,029	0,87 ± 0,076	<i>ns</i>	2,82 ± 0,103	2,73 ± 0,003
gal	<i>ns</i>	2,13 ± 0,199	2,05 ± 0,173	<i>ns</i>	2,07 ± 0,316	1,96 ± 0,239	<i>ns</i>	2,19 ± 0,067	2,14 ± 0,023
van	<i>ns</i>	0,33 ± 0,199	0,33 ± 0,218	<i>ns</i>	0,16 ± 0,023	0,14 ± 0,017	<i>ns</i>	0,50 ± 0,027	0,51 ± 0,013
sg	<i>ns</i>	0,16 ± 0,063	0,15 ± 0,072	*	0,10 ± 0,000 b	0,09 ± 0,003 a	<i>ns</i>	0,21 ± 0,016	0,21 ± 0,011
elg	<i>ns</i>	6,52 ± 3,545	6,52 ± 3,444	<i>ns</i>	3,46 ± 0,112	3,54 ± 0,174	<i>ns</i>	9,57 ± 0,585	9,50 ± 0,157
vanil	<i>ns</i>	0,13 ± 0,047	0,13 ± 0,068	<i>ns</i>	0,09 ± 0,011	0,08 ± 0,009	<i>ns</i>	0,17 ± 0,010	0,19 ± 0,005
sgald	<i>ns</i>	0,36 ± 0,223	0,38 ± 0,260	<i>ns</i>	0,17 ± 0,005	0,16 ± 0,022	*	0,55 ± 0,008 a	0,61 ± 0,015 b
cfald	<i>ns</i>	0,25 ± 0,058	0,25 ± 0,080	<i>ns</i>	0,20 ± 0,001	0,18 ± 0,014	<i>ns</i>	0,30 ± 0,011	0,32 ± 0,004
snald	<i>ns</i>	1,10 ± 0,499	1,09 ± 0,598	<i>ns</i>	0,67 ± 0,007	0,57 ± 0,054	<i>ns</i>	1,53 ± 0,056	1,60 ± 0,022
HMF	<i>ns</i>	0,24 ± 0,026	0,22 ± 0,014	<i>ns</i>	0,25 ± 0,040	0,22 ± 0,018	<i>ns</i>	0,23 ± 0,008	0,21 ± 0,010
furf	<i>ns</i>	1,79 ± 1,417	1,93 ± 1,411	*	0,57 ± 0,030 a	0,70 ± 0,004 b	<i>ns</i>	3,02 ± 0,111	3,15 ± 0,057
5mfurf	<i>ns</i>	0,13 ± 0,068	0,12 ± 0,069	<i>ns</i>	0,07 ± 0,000	0,06 ± 0,003	<i>ns</i>	0,19 ± 0,011	0,18 ± 0,002
umb	<i>ns</i>	0,00 ± 0,003	0,00 ± 0,003	<i>ns</i>	0,00 ± 0,000	0,00 ± 0,000	*	0,01 ± 0,000 b	0,00 ± 0,000 a
escop	<i>ns</i>	5,10 ± 0,267	5,22 ± 0,314	<i>ns</i>	5,32 ± 0,090	5,48 ± 0,130	<i>ns</i>	4,87 ± 0,077	4,96 ± 0,071
pico 1	<i>ns</i>	0,45 ± 0,457	0,40 ± 0,423	<i>ns</i>	0,84 ± 0,093	0,76 ± 0,090	**	0,05 ± 0,001 b	0,03 ± 0,002 b
pico 2	<i>ns</i>	0,19 ± 0,183	0,19 ± 0,185	<i>ns</i>	0,34 ± 0,066	0,34 ± 0,056	<i>ns</i>	0,03 ± 0,003	0,03 ± 0,004
Total	<i>ns</i>	13,78 ± 5,549	13,75 ± 5,709	<i>ns</i>	8,99 ± 0,246	8,81 ± 0,072	<i>ns</i>	18,56 ± 0,912	18,70 ± 0,230

*Médias de 2 valores para Sistema tradicional e Sistema Alternativo e de 4 valores para Todos os Sistemas; médias seguidas de letras diferentes na linha indicam diferença muito significativa (**P=99%) ou significativa (*P=95%); ns = diferença não significativa.*

IV – CONCLUSÕES

Nas condições experimentais inerentes ao projeto em que o presente estudo se enquadra, é possível concluir que:

- As madeiras de carvalho francês Limousin e de castanheiro não queimadas, uma das matérias-primas que integram o sistema de envelhecimento (madeira e aguardente), apresentavam logo à partida, antes de sujeitas ao tratamento térmico, diferenças no índice de polifenóis totais, extrato seco, características cromáticas e nos teores de alguns compostos de massa molecular baixa, que poderão condicionar as características das correspondentes madeiras queimadas e, conseqüentemente, a qualidade da aguardente envelhecida.

- O estudo das madeiras queimadas utilizadas nas vasilhas (sistema tradicional) e sob a forma de aduelas (sistema alternativo) demonstra que, em termos globais, existe maior diferença entre as madeiras queimadas do que entre as madeiras não queimadas, o que faz realçar a importância do tratamento térmico na diferenciação das madeiras utilizadas nos diferentes sistemas de envelhecimento. Por outro lado, embora a madeira destinada aos dois sistemas de envelhecimento tivesse teoricamente sido sujeita ao mesmo nível de queima, na prática o tratamento térmico foi mais intenso na madeira utilizada no sistema alternativo, originando maior acumulação de compostos extraíveis (quantificados por HPLC) e, por consequência, uma cor mais evoluída (menor luminosidade, maior saturação e tonalidades vermelha e castanha mais intensas), que se pode repercutir nas características da correspondente aguardente envelhecida.

Contudo, constata-se que, após a queima, existe uma atenuação das diferenças entre a composição físico-química espécie botânica, sendo apenas discriminantes os teores de escopoletina e dos compostos correspondentes aos picos 1 e 2, os quais apresentam teores mais elevados na madeira de castanheiro. A elevada variabilidade intraespecífica e a variabilidade associada ao tratamento térmico da madeira podem ser parcialmente responsáveis por este efeito.

- O tratamento térmico origina, em qualquer das espécies botânicas, um aumento substancial ao nível do índice de polifenóis totais, do extrato seco e da maioria dos compostos de massa molecular baixa, com particular incidência nos aldeídos furânicos. Este efeito resulta da degradação dos biopolímeros da madeira: a lenhina origina ácidos fenólicos e aldeídos fenólicos, da celulose resulta o 5-hidroximetilfurfural e o 5-metilfurfural e a partir das hemiceluloses forma-se o furfural. Os compostos formados acumulam-se na madeira e poderão ser posteriormente extraídos pela aguardente.

- No que respeita às características das madeiras utilizadas nos dois sistemas de envelhecimento em estudo com as das correspondentes aguardentes vínicas envelhecidas, é sabido por estudos anteriores que madeira é a única fonte de compostos fenólicos e de alguns derivados furânicos da aguardente, como tal, durante o envelhecimento a aguardente enriquece-se com substâncias que são extraídas da madeira. Assim, a madeira relativamente à aguardente apresenta maior extrato seco, índice de polifenóis total e, concordantemente, maior tonalidade vermelha, saturação, maior tonalidade castanha e menor luminosidade. Por outro lado, os aldeídos furânicos já se encontram no destilado, uma vez que o teor de alguns destes compostos excedeu o potencial existente na madeira. As características físico-químicas da aguardente com um ano de envelhecimento não dependem só do processo de queima, mas podem estar associadas também a outros fatores, tais como a oxidação lenta e contínua evaporação.

- Complementarmente, através da validação das condições de extração, foi possível verificar que, para a generalidade dos parâmetros analisados, não existem diferenças significativas entre a média dos valores obtidos para as aduelas de carvalho Limousin e de castanheiro e os valores obtidos para o sistema (QM+) com mistura da madeira das aduelas de duas espécies botânicas, à exceção da umbelíferona. Significa, portanto, que a comparação dos sistemas de envelhecimento baseada na amostragem efectuada a partir das duas madeiras sob a forma de aduelas é fiável, uma vez que a proporção 50:50 (castanheiro e carvalho), mimetiza a proporção da madeira utilizada no sistema alternativo de envelhecimento.

Também a comparação entre a extração dos compostos da madeira pela aguardente vínica e pela solução etanol-água, com igual teor alcoólico e pH, recorrendo às madeiras utilizadas nos sistemas tradicional e alternativo, comprovou que a extração efectuada com a solução modelo reproduz efectivamente o processo real subjacente ao envelhecimento, validando assim o procedimento baseado na solução modelo usado no estudo das características das madeiras e a comparação entre a composição físico-química das madeiras queimadas e das aguardentes com um ano de envelhecimento nos dois sistemas em análise.

V – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Afonso V.L.G., 2002. Sensory descriptive analysis between white wines fermented with oak chips and in barrels. *J. Food Sci.*, 67, 2415-2419.

Alañón M.E., Rubio H., Diaz-Maroto M.C., Pérez-Coello M.S. Monosaccharide anhydrides, new markers of toasted oak wood used for ageing wines and distillates. *Food Chem.*, 119, 505-512.

Arapitsas P., Antonopoulos A., Stefanou E., Dourtoglou V.G., 2004. Artificial ageing of wines using oak chips. *Food Chem.*, 86, 563-570.

Artajona J., Barbero E., Llobet M., Marco J., Parente F. 1991. Influence du “bousinage” de la barrique sur qualités organoleptiques des brandies vieilles en fûts de chêne. In: Les eaux-de-vie traditionnelles d’origine viticole, 197-205, Bertrand A. (Ed), Lavoisier –Tec & Doc, Paris.

Bakker J., Bridle P., Timberlake C. F., 1986. Tristimulus measurements (CIELab 76) of port wine colour. *Vitis*, 25, 67-78.

Barbe J., Ferreira A. C. S., Bertrand A., 1998. Dosage de dérivés furaniques et pyraniques issus du bois de chêne. *J. Sci. Tech. Tonnellerie*, 2, 77-82.

Barnoud F. 1980. La cellulose. In: Polymères végétaux, 66-86, Monties B. (Ed.), Bordas, Paris.

Belchior A.P., Almeida T.G.T., Mateus A.M., Canas S., 2003. Ensaio laboratorial sobre a cinética de extracção de compostos de baixa massa molecular da madeira pela aguardente. *Cienc. Téc. Vitiv.*, 18, 29-41.

Belchior A.P., Caldeira I., Costa S., Lopes C., Tralhão G., Ferrão A.F.M., Mateus A.M., 2001. Evolução das características físico-químicas e organolépticas de aguardentes Lourinhã ao longo de cinco anos de envelhecimento em madeiras de carvalho e castanheiro. *Ciência Téc. Vitiv.*, 16, 81-94.

Belchior A. P., Carvalho E., 1983. A cor das aguardentes vnicas envelhecidas: métodos espectrofotométrico de determinação e relação com os teores em fenólicos totais. *Cienc. Tec. Vitiv.*, 2, 57-65.

Belchior A.P., San-Romão V. 1982. Influence de l’oxygène et de la lumière sur l’évolution de la composition phénolique des eaux-de-vie vieillis en bois de chêne. *Bull. Liasion Groupe Polyphenols*, 11, 598-604.

Biermann C.S., Ginnis G., Schultz T.P., 1987. Scanning electron microscopy of mixed hardwoods subjected to various pretreatment processes. *J. Agr. Food. Chem.*, 35, 713-716.

Boeglin N., Kusara S., Duchanois G., Masson D., 1993. Étude du chêne de tonnellerie: perméabilité et cintrage. *R. F. Oenol.*, 144, 35-40.

Boindron J.N Chatonnet P., Pons M. 1988. Influence du bois sur certaines substances odorantes des vins. *Conn. Vigne Vin*, 22, 275-294.

Bourgeois J., Guyinnt R. 1998. Characterization and analysis of torrefied wood. *Wood Sci. Technol.*, 22, 143-155.

- Borrelli R. C., Visconti A., Memmella C., Anese M., Fogliano V., 2002. Chemical characterization and antioxidante properties of coffee melanoidins. *J. Agric. Food Chem.*, 50, 6527-6533.
- Butler W. L., Sieglman H.W. 1959. Conversion of caffeic acid esculetin during paper chromatography. *Nature*, 4678, 1813-1814.
- Cabrita M.J., Barrocas Dias C., Costa Freitas A.M., 2011. Phenolic Acids, Phenolic Aldehydes and Furanic Derivatives in Oak Chips: American vs. French Oaks. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, 32, 204-211.
- Caldeira I., Anjos O., Portal V., Belchior A.P., Canas S., 2010. Sensory modifications of wine-brandy aged with chestnut and oak wood fragments in comparison to wooden barrels. *Anal. Chim. Acta*, 660, 43-52.
- Caldeira I., 2004. O aroma de aguardentes vónicas envelhecidas em madeira. Importância da tecnologia de tanoaria. 238p. Dissertação para obtenção do grau de doutor em Engenharia Agro-Industrial, Instituto Superior de Agronomia – Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
- Caldeira I., Belchior A.P., Clímaco M.C., Bruno de Sousa R., 2002. Aroma profiles of Portuguese brandies aged in chestnut and oak woods. *Anal. Chim. Acta*, 458, 55-62.
- Caldeira I., Mateus A.M., Belchior A.P., 2006. Flavour and odour profile modifications during the first five years of Lourinhã brandy maturation on different wooden barrels. *Anal. Chim. Acta*, 563, 264-273.
- Caldeira I., Pereira R., Clímaco M.C., Belchior A.P., Bruno-de-Sousa R., 2004. Improved method for extraction of aroma compounds in aged brandies and aqueous alcoholic wood extracts using ultrasound. *Anal. Chim. Acta*, 513, 125-134.
- Campbell J., Sykes M, Sefton M., Pollnitz A., 2005. The effect of size temperature and air contact on the outcome of heating fragments. *Aust. J. Grape Win. Res.*, 11, 348–354.
- Campos L. S. 1987. Guia dos compostos orgânicos e bioquímicos. Coleção Universidades. 517 pp. Europress, editores e Distribuidores de Publicações, Lda., Odivelas.
- Canas S., 2003. Estudo dos compostos extraíveis de madeira (Carvalho e Castanheiro) e dos processos de extração na perspetiva do envelhecimento em Enologia. 303p. Tese de Doutoramento em Engenharia Agro-Industrial, UTL-ISA, Lisboa, Portugal.
- Canas S., Belchior A.P., Caldeira I., Spranger M.I., Bruno de Sousa R., 2000a. La couleur et son évolution dans les eaux-de-vie Lourinhã pendant les trois premières années du vieillissement. *Cienc. Tec. Vitiv.*, 15, 1-14.
- Canas S., Belchior A.P., Falcão A., Gonçalves J.A., Spranger M.I., Bruno-de-Sousa R. 2007. Effect of heat treatment on the termal and chemical modifications of oak and Chestnut wood used in brandy ageing. *Cienc Tec. Vitiv.*, 22, 5-14.
- Canas S., Belchior A.P., Mateus A.M., Spranger M.I. Bruno-de-Sousa R., 2002. Kinetics of impregnation/evaporation and release of phenolic compounds from wood to brandy in experimental model. *Ciência Tec. Vitiv.*, 17, 1-14.

- Canas S., Belchior A.P., Spranger M.I., Bruno-de-Sousa R., 2011b. HPLC method for the quantification of phenolic acids, phenolic aldehydes, coumarins and furanic derivatives in different kinds of toasted wood used for ageing of brandies. *Anal. Methods*, 3, 186-191.
- Canas S., Caldeira I., Belchior A.P., 2009a. Comparison of alternative systems for the ageing of wine brandy. Oxygenation and wood shape effect. *Ciência Tec. Vitiv.*, 24, 33-40.
- Canas S., Caldeira I., Belchior A.P., 2009b. Comparison of alternative systems for the ageing of wine brandy. Wood shape and wood botanical effect. *Ciência Tec. Vitiv.*, 24, 91-99.
- Canas S., Caldeira, A. Belchior A.P., 2013. Extraction/oxidation kinetics of low molecular weight compounds in wine brandy resulting from different ageing technologies, *Food Chem.*, 138, 2460-2467.
- Canas S., Caldeira I., Belchior A.P., Spranger M. I., Clímaco M- C., Bruno de Sousa R., 2011a. Chestnut wood: A sustainable alternative for the aging of wine brandies. In: Food quality Control, analysis and consumer concerns 181-229. Medina D. & Laine A.(ed.) Nva Science Publishers, Inc., New York.
- Canas, S., Caldeira, I., Leandro, M. C., Spranger, M. I., Clímaco, M. C., Belchior, A. P. 1998. Phenolic compounds in a Lourinhã brandy extracted from different woods. In: XIXth International Conference Polyphenol, 2, 373-374.
- Canas S., Caldeira I., Mateus A.M., Belchior A.P., Clímaco M.C., Bruno de Sousa R., 2006. Effect of natural seasoning on the chemical composition of Chestnut wood used for barrel making. *Ciência Téc. Vitiv.*, 21, 1-16.
- Canas S., Casanova V., Belchior A.P., 2008. Antioxidant activity and phenolic content of Portuguese wine aged brandies. *J. Food Compos. Anal.*, 21, 626-633.
- Canas S., Grazina N., Spranger M.I., Belchior A.P., 2000c, Modelisation of heat treatment of Portuguese oak wood (*Quercus pyrenaica* Willd.). Analysis of the behaviour of low molecular weight phenolic compounds. *Ciência Tec. Vitiv.*, 15, 75-94.
- Canas S., Leandro M.C., Spranger M.I., Belchior A.P., 1999. Low molecular weight organic compounds of chestnut wood (*Castanea sativa* L.) and corresponding aged brandies. *J. Agric. Food Chem.*, 47, 5023-5030.
- Canas S., Leandro M.C., Spranger M.I., Belchior A.P., 2000b. Influence of botanical species and geographical origin on the content of low molecular weight phenolic compounds of woods used in Portuguese cooperage. *Holzforschung*, 54, 255-261.
- Canas S., Spranger M.I., Belchior A.P., Bruno-de-Sousa R., 2004. Isolation and identification by LC-ESI-MS of hydrolyzable tannins from *Quercus pyrenaica* Willd. And *Castanea sativa* Mill. heartwoods. In: Proceedings of the 4th Tannin Conference. 4. Philadelphia.
- Carvalho A. 1996. Madeiras portuguesas. Estrutura anatómica, propriedades, utilizações. Vol 1, 340 pp. Instituto Florestal, Lisboa.
- Carvalho A. 1997. Madeiras Portuguesas. Estrutura anatómica. Propriedades. Utilizações. Vol II, 415 pp. Instituto Florestal, Lisboa.

Carvalho A., 1998. Identificação anatómica e caracterização física e mecânica das madeiras utilizadas no fabrico de quartolas para produção de aguardentes velhas de qualidade-denominação Lourinhã. *Ciência Tec. Vitiv.*, 13, 71-105.

Clímaco M. C., Avelar M., Eiriz I., Caldeira I., Rodrigues V., Miguel V., Sardinha J., 2004. Fragmentos de madeira versus quartolas no envelhecimento de vinhos tintos. Livro de actas do 6º simpósio de vitivinicultura do Alentejo. 148- 155.

Clímaco M.C., Belchior A.P., Spranger M.I., 1985. Contribuição para o estudo do envelhecimento do vinho tinto em madeira de carvalho e castanheiro. *Cienc. Tec. Vitic.*, 4, 57-68.

Chatonnet P., 1995. Influence des procédés de tonnellerie et des conditions d'élevage sur la composition et la qualité de vins élevés en fûts de chêne. Thèse doctorat, Université de Bordeaux II, Institut d'oenologie: Bordeaux, 268 pp.

Chatonnet P., 1999. Discrimination and control of toasting intensity and quality of oak wood barrels. *Am. J. Enol. Vit.*, 50, 479-494.

Chatonnet P., Boidron J.N., Dubourdieu D., 1993. Maitrise de la chauffe de brûlage en tonnellerie. Application à la vinification et à l'élevage des vins en barriques. *Revr. Fr. Oenol.*, 144, 41-53.

Chatonnet P., Boidron J.N., Pons M., 1989. Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique. 2e partie: Évolution de certains composés en fonction de l'intensité de brûlage. Définition des paramètres thermiques de la chauffe des fûts en tonnellerie. *Conn. Vigne Vin*, 4, 223-250.

Chatonnet P., Boidron J.-N., Dubourdieu D., Pons M., 1994a. Évolution des composés polyphénoliques du bois de chêne au cours de son séchage. Premiers résultats. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 28, 337-357.

Chatonnet P., Boidron J.-N., Dubourdieu D., Pons M., 1994b. Évolution des composés volatils du bois de chêne au cours de son séchage. Premiers résultats. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 28, 359-380.

Chatonnet P., Boidron J.N., Pons M., 1989. Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique. 2e partie: Évolution de certains composés en fonction de l'intensité de brûlage. Définition des paramètres thermiques de la chauffe des fûts en tonnellerie. *Conn. Vigne Vin*, 4, 223-250.

Chen C.-L. 1970. Constituants of *Quercus alba*. *Phytochem.*, 9, 1149.

Clímaco M.C., Santos Oliveira J.F., Eiriz N., 2007. Fragmentos de madeira de carvalho no estágio de vinhos tintos. *Ciência Tec. Vitiv.*, 22, 63-71.

Cruz S., Canas S., Belchior A.P., 2012. Effect of ageing system and time on the quality of wine brandy aged at industrial-scale. *Ciência Tec. Vitiv.*, 27, 83-93.

Cutzach I., Chatonnet P., Henry R., Dubourdieu D., 1997. Identification of volatile compounds with a "toasty" aroma in heated oak used in barrel making. *J. Agr. Food Chem.*, 45, 2217-2224.

- Del Álamo M., Domínguez I.N., Cárcel L.M.C., Navas Gracia L., 2004. Analysis for low molecular weight phenolic compounds in a red wine aged in oak chips. *Anal.Chim. Acta*, 513, 229-237.
- Del Álamo M., Nevares I., 2006. Wine aging in bottle from artificial systems (staves and chips) and oak woods Anthocyanin composition. *Anal. Chim. Acta*, 563, 265-273
- Del Álamo M., Nevares I., Gallego L., Martín C., Merino S., 2008. Ageing markers from bottled red wine aged with chips, staves and barrels. *Anal. Chim. Acta*, 621, 86-99.
- Del Alamo M., Nevares Dominguez I., Gallego L., Simón B., Cadahía E., 2010. Micro-oxygenation strategy depends on the orogin and size of oak ships or staves durins accelerated red wine aging. *Anal. Chim. Acta*, 660,92-101
- Dubois P. 1989. Apports du fut de chêne neuf a l'arôme des vins. *R. F. Oenol.*, 120, 19-24.
- Doussot F., Jéso B., Quideau S., Pardon P., 2002. Extractives content in cooperage oak wood during natural seasoning and toasting, influence of tree species, geographic location, and single-tree effects. *J. Agric. Food Chem.*, 50, 5955-5961.
- Eiriz N., 2007. Fragmentos de madeira de carvalho no envelhecimento de vinhos tintos. Dissertação do curso de mestrado em Tecnologia Alimentar/ qualidade, Faculdade de ciências e tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Frangipane M.T., De Santis D., Ceccarelli A., 2007. Influence of oak woods of different geographical origins on quality of wines aged in barriques and using oak chips. *Food Chem.*, 103, 46-54.
- Fan W. Xu Y., Yu A., 2006. Influence of oak chips geographical origin, toast level, dosage and aging time on volatile compounds of apple cider. *J. Inst. Brew.*, 112, 255-263.
- Fengel D., Wegner G., 1989. Wood.Chemistry, Ultrastructure, Reactions.612p. Walter de Gruyter (Ed.), 319-342.
- Feuillat F., Keller R., 1997. Variability of oak wood (*Quercus robur* L., *Quercus petraea* Liebl.).Anatomy relating to cask properties.*Am. J. Enol. Vitic.*, 48, 502-508.
- Francis I. L., Sefton M. A., Williams P.J. 1992. A study by sensory descriptive analysis of the effects of oak origin, seasoning, and heating on the aromas of oak model wine extracts. *Am. J. Enol. Vit.*, 43, 23-30.
- Franco J. A. 1971. Nova Flora de Portugal. 648 pp. Lisboa.
- Gokmen V., Senyuva H.Z., 2006.Study of colour and acrylamide formation in coffee, wheat flour and potato chips during heating.*Food Chem.*, 99, 238-243.
- Guchu E., Díaz-Maroto M.C., Pérez-Coelho M.S., González-Viñas M.A., Ibáñez M.D.C., 2006, Volatile composition and sensory characteristics of Charonnay wines treated with American and Hungarian oak chips. *Food Chem.*, 99, 350-359.

- Guichard E., Fournier N., Masson G., Puech J.-L. 1995. Stereoisomers of β -methyl- γ -octalactone. I-Quantification in brandies as a function of wood origin and treatment of the barrels. *Am. J. Enol. Vitic.*, 46, 419-423.
- Haddock E. A., Gupta R.K., Al-shafi S.M.K., Haslam E. 1982. The metabolism of gallic acid and hexahydroxydiphenic acid in plants. Part I. Introduction. Naturally occurring galloyl esters. *J. Chem Soc. Perkin Trans.*, 1, 2515-2524.
- Hale M. D., McCafferty K., Larmie E., Newton J., Swan J. S., 1999. The influence of oak seasoning and toasting parameters on the composition and quality of the wine. *Am. J. Enol. Vit.*, 50, 495-502.
- Haluk J.P., Irmouli M., 1998. The fixed polymer constituents in cooperage oak: cellulose, hemicelluloses and lignin. *J. Sci. Tonn.*, 4, 43-82.
- Haslam E. 1992. Gallic acid and its metabolites. In: Plant polyphenols, 169-194, Hemingway R. W., Laks P. E. (Eds.), Plenum Press, New York.
- Herve du Penhoat C.L.M., Michon V.M.F., Peng S., Viriot C., Scalbert A., Gage D., 1991. Structural elucidation of new dimeric ellagitannins from *Quercus robur* L. Roburins A-E. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, I, 1653-1660.
- Hillis W.E. 1984. High temperature and chemical effects on wood stability. *Wood Sci. Technol.*, 18, 281-293.
- Hillis W.E., 1987. Heartwood and tree exudates. Springer-Verlag, 268.
- Hodge J.E. (1967). Origin of flavour in foods. Nonenzymic browning reactions. In: Chemistry and Physics of flavour, 465-491, Schultz H. W., Day E.A., Libey L.M (Eds.), AVI Publis. Co, Westport.
- Hofmann T., 1998. Characterization of the most intense coloured compounds from Maillard reactions of pentoses by application of colour dilution analysis. *Carbohydr. Res.*, 313, 203-213.
- Jeuring H. J., Koppers J.E.M., 1980. High performance liquid chromatography of furfural and hydroxymethylfurfural in spirits and honey. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 63, 1215-1218.
- Jordão A. M., 2007. Teores em Taninos Elágicos e Compostos Voláteis Presentes na Madeira de Carvalho da Espécie *Quercus pyrenaica* Willd. Utilizada na Indústria de Tanoaria. *Silva Lusitana*, 15, 202-213.
- Jordão A. M., Ricardo da Silva J.M., Laureano O., 2005. Comparison of volatile composition of cooperage oak wood of different origins (*Quercus pyrenaica* vs. *Quercus alba* and *Quercus petraea*). *Mitteilungen Klosterneuburg*, 55, 22-31.
- Joseph E., Marché M., 1972. Contribution à l'étude du vieillissement du Cognac. Identification de la scopolétine, de l'aesculetine, de l'ombelliférone, de la β -méthyl-ombelliférone, de l'aesculine et de la scopoline, hétérosides provenant du bois. *Conn. Vigne Vin*, 6, 273-330.
- Kato K., 1967. Pyrolysis of cellulose. Part III. Comparative studies of volatile compounds from pyrolysis of cellulose and its related compounds. *Agr. Biol. Chem.*, 31, 657-663.

- Keller R., 1987. Différentes varieties de chênes et leur repartition dans le monde. *Conn. Vigne Vin*, 21, 191-229.
- Koussissi E., Dourtoglou V.G., Ageloussis G., Paraskevopoulos Y., Dourtoglou T., Paterson A., Chatzilazarou A., 2009. Influence of toasting of oak chips on red wine maturation from sensory and gas chromatographic headspace analysis. *Food Chem.*, 114, 1503-1509.
- Kuroda N. Tsutsumi J., Watanabe H. 1988. Relationship of hardwood morphology to air permeability. *Bull. Kyushu Univ. For.*, 58, 126-136.
- Larignon P., Cantagrel R., Roulland C., Vidal J.P. 1994. Incidence des pratiques de tonnellerie en Charente sur la microflore des merrains en fin de maturation *R.F. Oenol.*, 74, 9-13.
- Leauté R., 1990. Distillation in Alambic. *Am. J. Vitic.Enol.*, 41, 90-103.
- Lehmann G. 1998. Air permeability as an indicator for the impregnation and drying of wood. *Holtztechnologie*, 29, 305-306.
- Madrera R.R., Gomis D.B., Alonso J.J.M., 2003. Influence of distillation System, oak wood type, and aging time on volatile compounds of cider brandy. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 5709-5714.
- Madrera R.R., Valles B. Garcia Y., Arguëlles P., Lobo A., 2010. Alternative woods for aging Distillates- An insight into their phenolic profiles and antioxidante activities. *Food Sci. Biotechnol.*, 19, 1129-1134.
- Marco J., Artajona J., Larrechi M.S., Rius F.X., 1994. Relationship between geographical origin and chemical composition of wood for oak barrels. *Am. J. Enol. Vitic.*, 45, 192-200.
- Martins N., Garcia R., Gomes Da Silva M., Cabrita M.J., 2012b. Volatile compounds from oak, cherry, Chestnut and acacia chips: Influence of toasting level. *Ciência Téc. Vitiv.*, 27, 49-57.
- Masson E., Baumes R., Moutounet M., Puech J.-L., 2000. The effect of kiln-drying on the levels of ellagitannins and volatile compounds of European oak (*Quercus petraea* Liebl.) stave wood. *Am. J. Enol. Vitic.*, 51, 201-214.
- Masson G., Moutounet M., Puech J.-L., 1995. Ellagitannin content of oak wood as a function of species and of sampling position in the tree. *Am. J. Enol. Vitic.*, 46, 262-268.
- Masson G., Puech J. L., Moutounet M. 1994. Localization of the ellagitannins in the tissues of *Quercus robur* and *Quercus petraea* woods. *Phytochem.*, 37, 1245-1249.
- Masson G., Puech J.-L., Moutounet M., 1996. Composition chimique du bois de chêne de tonnellerie. *Bull. OIV*, 785, 635-657.
- Marché M., Joseph E., Goizet A., Audebert J. 1975. Étude théorique sur le cognac et son vieillissement en fut de chêne. *R. F. Oenol.*, 57, 1-17.
- Mattivi F., Versini G., Sarti 1989. La presenza di scopoletina come indicatore della modalità di invecchiamento dei distillati. *Riv. Vitic.Enol.*, 2, 3-10.
- Matricardi L., Waterhouse A. 1999. Influence of toasting technique on color and ellagitannins of oak wood in barrel making. *Am. J. Enol. Vit.*, 50, 519-526.

- Melo J. R. 1999. Secagem de madeiras. Teoria e prática de secagem artificial de madeiras. 382 pp. Estação florestal Nacional. Lisboa.
- Miller, D. P., Howell, G. S., Michaelis, C. S., & Dickman, D. I., 1992. The content of phenolic acid and aldehyde flavor components of white oak affected by site and species. *Am. J. Enol. Vit.*, 43, 333–338.
- Mondedeu L., Leaute R., Grandchamp B., Bonnichon C., Laurichesse D., Tricher P. 1988. Brulage des barriques de chêne et qualité des vins de Médoc. *Prog. Agric. Vit.*, 105, 505-514.
- Monties B., 1992. Composition chimique des bois de chêne: composés phénoliques, relations avec quelques propriétés physiques et chimiques susceptibles d'influencer la qualité des vins et des eaux-de-vie. In: Le bois et la qualité des vins et eaux-de-vie. 59-72. Vigne et Vin Publ. Intern. Bordeaux.
- Mosadale J.R., 1995. Effects of oak wood on the maturation of alcoholic beverages with particular reference to whisky. *Forestry*, 68, 203-230.
- Mosedale J. R., Puech J.-L., Feuillat F., 1999. The influence of wine flavour of the oak species and natural variation of the heartwood components. *Am. J. Enol. Vit.*, 50, 503-513.
- Moutounet M., Mazauric J.P., Saint-Pierre B., Hanocq J.F., 1998. Gaseous exchange in wines stored in barrels. *J. Sci. Tech. Tonnellerie*, 4, 115-129.
- Moutounet M., Puech J.-L., Keller R., Feuillat F., 1999. Les caractéristiques du bois de chêne en relation avec son utilisation en œnologie. Le phénomène de duramization et ses conséquences. *Technol. Agric.*, 22, 75-90.
- Nabeta K., Yonekubo J., Miyake M. 1987. Phenolic compounds from the heartwood of European oak (*Quercus robur* L.) and brandy. *Mokuzai Gakkaishi*, 33, 408-415.
- Nevarés I., Del Álamo M., 2008. Measurement of dissolved oxygen during red wines tank aging with chips and micro-oxygenation. *Anal. Chim. Acta*, 621, 68-78.
- Nevarés I., Del Alamo M., Cárcel M., Crespo R., Martín C., Gallego L., 2009. Measure the Dissolved Oxygen Consumed by red wines in aging tanks. *Food Bioprocess Technol.*, 2 328-336.
- Nobre da Veiga J. C. 1954. Tanoaria e Vasilhame. 259 pp. Coleção A terra e o Homem, 28, Livraria Sá da Costa, Lisboa.
- Nishimura K., Matsuyama R., 1989. Maturation and maturation chemistry. In: The science and technology of whiskies. Cap. 8, 235-263. Piggott J.R., Sharp R., Duncan R.E.B. (eds.), Longman Scientific & Technical, Essex.
- Nishimura K., Ohnishi M., Masahiro M., Kunimasa K., Ryuichi M., 1983. Reactions of wood components during maturation. In : Flavour of distilled beverages : origin and development, 241-255, Piggott, J.R., (Ed.), Ellis Horwood Limited, Chichester.
- OIV, 1990. Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins. OIV, Paris.

- OIV, 1994. Recueil des méthodes internationales d'analyse des boissons spiritueuses, des alcools et de la fraction aromatique des boissons. 311 p., OIV, Paris.
- Onishi M., Guymon J. L., Crowell E. A., 1977. Changes in some volatile constituents of brandy during aging. *Am. J. Enol. Vit.*, 38, 152-158.
- Ortega-Heras M., González-huerta C., Herrera P., González-Sanjose M.L., 2004. Changes in wine volatile compounds of varietal wines during ageing in wood barrels. *Anal. Chim. Acta*, 513, 341-350.
- Patrício I., Canas S., Belchior A.P., 2005. Effect of brandies' agitation on the kinetics of extraction/oxidation and diffusion of wood extractable compounds in experimental model. *Ciência Tec. Vitiv.*, 20, 1-15.
- Pérez-Magariño S., Ortega-Heras M., Cano-Mozo E., González-Sanjose M.L., 2009. The influence of oak chips, micro-oxygenation treatment and grape variety on colour, and anthocyanin and phenolic composition of red wines. *J. Food Compos. Anal.*, 22 204-211.
- Peng S., Scalbert A., Monties B. 1991. Insoluble ellagitannins in *Castanea sativa* and *Quercus petraea* woods. *Phytochem.*, 30, 775-778.
- Pearl I. A., Beyer D.L., Johnson B., Wilkison S. (1957). Alkaline hydrolysis of representative hardwoods. *TAPPI*, 40, 374-378.
- Piracci, A., Bucelli, P., Faviere, V., Giannetti, F., Scalzo, R., & Novello, E., 2001. Frammenti legnosi oak-chips e staves: contributo alla stabilizzazione del colore. *L'Oenologo*, 10, 103-109.
- Prida A., Puech J.L., 2006. Influence of geographical origin and botanical species on the content of extractives in American, French, and East European oak woods. *J. Agric. Food Chem.*, 54, 8115-8126.
- Puech J. L., 1984. Characteristics of oak wood and biochemical aspects of Armagnac aging. *Am. J. Enol. Vit.*, 32, 111-114.
- Puech J.-L., 1987. Extraction of phenolic compounds from oak wood in model solutions and evolution of aromatic aldehydes in wines aged in oak barrels. *Am. J. Enol. Vit.*, 38, 236-238.
- Puech J.L., 1992. Influence du bois de chêne sur les caractéristiques analytiques des eaux-de-vie. *Vigne et Vin Publ. Intern.*, 123-134.
- Puech J.-L., Goffinet B. 1987. Adjustment of nonlinear models for lignin and its degradation products during the aging of Armagnac. *J. Food Sci.*, 52, 1280-1282, 1301.
- Puech J.-L., Jouret C., Goffinet B., 1985. Évolution des composés phénoliques du bois de chêne au cours du vieillissement de l'armagnac. *Sci. Alim.*, 5, 379-392.
- Puech J.-L., Moutounet M., 1988. Liquid chromatographic determination of scopoletin in hydroalcoholic extract of oakwood and in matured distilled alcoholic beverages. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 71, 512-514.
- Puech J.-L., Mosedale J.R: 1998. Wood maturation of distilled beverages. *Food Sci. Techn.*, 9, 95-101.

Puech J. L., Mourges J., Mosedale J.R., Léauté R., 1998. Barriques et vieillissement des eaux-de-vie. In: Œnologie. Fondements scientifiques et technologiques. Flanzy C. (Ed.) Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires. Lavoisier Tec& Doc, Paris. 22.2, 1110-1142.

Puech J.-L., Sarni F., 1990. Delignification of oak wood with an ethanol-water solution in a flow through reactor. *Holzforschung*, 44, 367-371.

Rabier Ph., Moutounet M., 1991. Évolution d'extractibles de bois de chêne dans une eau-de-vie de vin. Incidence du thermotraitement des barriques. In: Les eaux de vie traditionnelles d'origine viticole. 220-230. Bertrand A. (Ed.), Lavoisier - Tec & Doc, Paris.

Reg. CE n°110/2008. Commission Regulation, Off. J. Eur. Union, 2008, L39, 16-54.

Résolution OENO 3/2005. Organisation Internationale de la Vigne et du Vin, 2005.

Ribéreau-Gayon J. 1931. Contribution à l'étude des oxydations et réductions dans les vins. Thèse de l'Université de Bordeaux.

Ribéreau-Gayon, P. 1968. Les composés phénoliques totaux des végétaux. 254pp. Dunod, Paris.

Ribéreau-Gayon P., 1970. Le dosage des composés phénoliques totaux dans les vins rouges. *Chim. Anal.*, 52, 627-631.

Ribéreau-Gayon J., Peynaud E. Ribéreau-Gayon P., Sudraud P., 1976. Traité d'oenologie. Sciences et technique du vin. 719 pp. Dunod, Paris.

Salagoity-Auguste M.H. 1992. La scopolétine: un marqueur de la conservation en fûts de chêne. *Vigne et Vin Publ. Intern.*, 105-113.

Salagoity-Auguste M. H., Tricard C., Sudraud P. (1987). Dosage simultané des aldéhydes aromatiques et des coumarines par chromatographie liquide haute performance. *J. Chromat.*, 392, 379-387.

Sanz M., Cadahía E., Esteruelas E., Muñoz A., Simón B., Hernández T., Estrella I., 2010. Use of acacia barrique barrels- influence on the quality of Malvazija from Istria wines. *Food Chem.*, 120, 698-702.

Sarni F., Moutounet M., Puech J.-L., 1991. Composés phénoliques extractibles de copeaux de bois de chêne. In : Les eaux-de-vie traditionnelles d'origine viticole, 231-239. Bertrand, A. (Ed.), Lavoisier, TEC&DOC, Paris.

Sarni F., Moutounet M., Puech J.-L., Rabier Ph., 1990. Effect of heat treatment on oak wood extractable compounds. *Holzforschung*, 44, 461-466.

Sartini E., Arfelli G., Fabiani A., Piva A., 2007. Influence of chips, lees and micro-oxygenation during aging on the phenolic compounds of a red Sangiovese wine. *Food Chem.*, 104 1599-1604.

Scalbert A., Monties B., Dupouey J. L., Becker M. 1986. Polyphénols extractibles du bois de chêne: variabilité intraspécifique, interindividuelle et effet de la duraminisation. *Bull. Liasion Groupe Polyphenols*, 13, 615-619.

Sefton M.A., Francis I. L., Pocock K. F., Williams P.J. 1993. The influence of natural seasoning on the concentrations of eugenol, vanillin, and cis- and trans-b-methyl-gama-octalactone extracted from French and American oakwood. *Sci. Alim.*, 13, 629-643.

Seikel M., Hostettler F.D., Niemann G.J., 1971. Phenolics of *Quercus rubra* wood. *Phytochem.*, 10, 2249-2251.

Simón B. F., Cadahía E., Del Álamo M., Nevares I., 2009. Volatile compounds in acacia, Chestnut, cherry ash and oak woods, with a view to their use in cooperage. *J. Agric. Food Chem.*, 57, 3217-3227.

Simon B.F., Cadahia E., Garcia-Vallejo M.C. 1997. Les composés phénoliques de faible poids moléculaire dans les bois de chêne espagnol, français et américain. *J. Sci. Tech. Tonnellerie*, 2, 1-11.

Simón B., Muiño I., Cadahía E., 2010. Characterization of volatile constituents in commercial oak wood chips. *J. Agric. Food Chem.*, 58, 9587-9596.

Singleton V.L., 1995. Maturation of wines and spirits: comparisons, facts and hypotheses. *Am. J. Enol. Vitic.*, 46, 98-115.

Singleton V.L. 1974. Some aspects of wooden container as a factor in wine maturation. *Chemistry of wine making*. 311 pp. ACS series n° 137, Webb A.D. (Ed), Pub. Co, New York.

Singleton V.L., Draper D.E., 1961. Wood chips and wine treatment: The nature of aqueous alcohol extracts. *Am. J. Enol. Vitic.*, 12, 152-158.

Sixta H. 2006. *Handbook of Pulp*. Wiley-VCH GmbH & Co, 608pp. Weinheim.

Soares B., Garcia R., Costa Freitas A.M., Cabrita M.J., 2012a. Phenolic compounds released from oak, cherry, chestnut and robinia chips into a synthetic wine: Influence of toasting level. *Ciência Téc. Vitiv.*, 27, 17-26.

Spillman P., Pollnitz A., Liacopoulos D., Skouroumounis G., Sefton M., 1997. Accumulation of vanillin during barrel aging of white, red, and model wines. *J. Agr. Food Chem.*, 45, 2584-2589.

Stewart C. M., Kottek J. F., Dadswell H. E., Watson A. J. 1961. The process of fiber separation. III. Hydrolytic degradation within living trees and its effects on the mechanical pulping and other properties of wood. *Tappi*, 44-798.

Sterjiades R., Eriksson K.-E.-L (1993). Biodegradation of lignins. In: *Polyphenols phenomena*, 115-126, Scalbert A. (Ed.), INRA, Paris.

Taransaud J. *Le livre de la tonnellerie*. Paris: La roué à livres diffusion; 1976.

Thomas R. J. 1976. Anatomical features affecting liquid penetrability in three hardwood species. *Wood Fiber*, 7, 256-263.

Tricard Ch., Salagoity M. H., Sudraud P. (1987). La scopolétine: un marqueur de la conversion en fûts de chêne. *Conn. Vigne Vin*, 21, 33-41.

- van Jaarsveld F.P., Hattign S., Minnaar P., 2009. Rapid induction of ageing character in brandy products – PartIII. Influence of toasting. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, 30, 24-37.
- Vivas N., 1995. Sur la nation de grain en tonnellerie. *J. Sci. Tech. Tonnellerie*, 1, 17-32.
- Vivas N., Glories Y., 1993. Les phénomènes d'oxydoréduction liés à l'élevage en barrique des vins rouges: aspects technologiques. *Ann. Fals. Exp. Chim.*, 919 215-222.
- Vivas N., Glories Y., 1996. Étude et optimization des phénomènes impliqués dans séchage naturel du bois de chêne. *R. F. Oenol.*, 1558, 28-35.
- Vivas N., Pianet I., Bourgeois G. Vitry., Servens C., Glories Y. 1998. Characterization of heartwood lignin fractions from *Quercus robur* L. and *Quercus petraea* (Matt) Liebl., the main oak species used for barrel making. *Am. J. Enol. Vit.*, 49, 49-55.
- Vivas N., Saint-Cricq De Gaulejac C.N., Doneche B., Glories Y., 1997. Incidence de la durée du séchage naturel de *Quercus petraea* Liebl. et *Quercus robur* L. sur la diversité de la flore fongique en place et sur quelques aspects de son écologie. *J. Sci. Tech. Tonnellerie*, 3, 17-25.
- Viriot C., Scalbert A. Herve du Penhoat C.L. M., Moutounet M., 1994. Ellagitannins and lignins in aging of spirits in oak barrels. *J. Agr. Food Chem.*, 41, 1872-1879.
- Viriot C., Scalbert A., Lapierre C., Moutounet M., 1993. Ellagitannins and lignins in ageing of spirits in oak barrels. *J. Agr. Food Chem.*, 41, 1872-1879.
- Wheeler E.A., Thomas R.J. 1981. Ultrastructural characteristics of mature wood of southern red oak *Quercus falcate* and white oak *Quercus alba*. *Wood Fiber Sci.*, 13, 169-181.

ANEXOS

ANEXO A

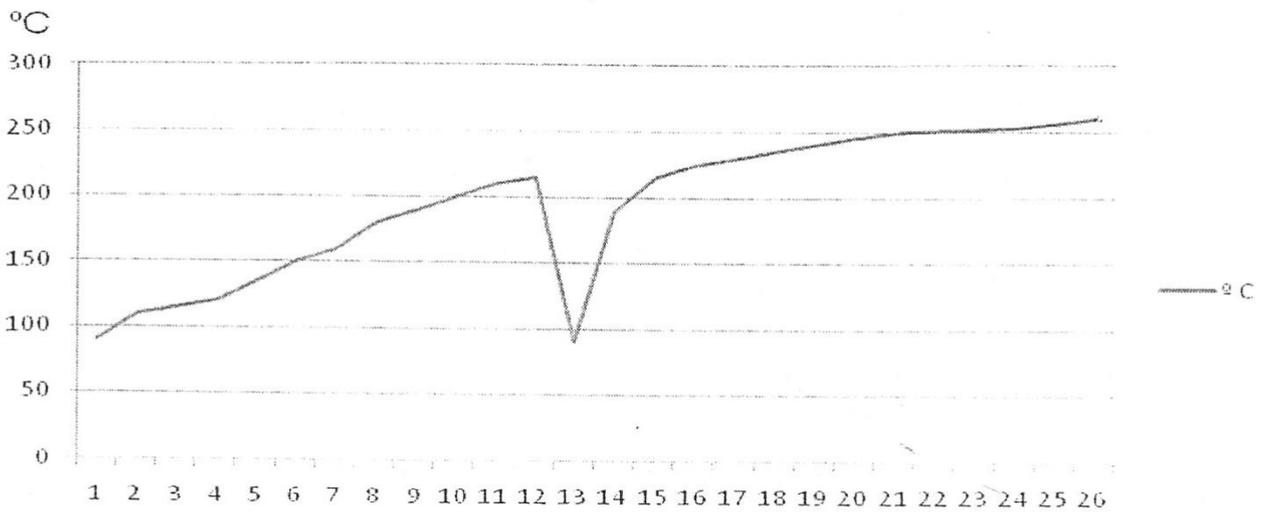
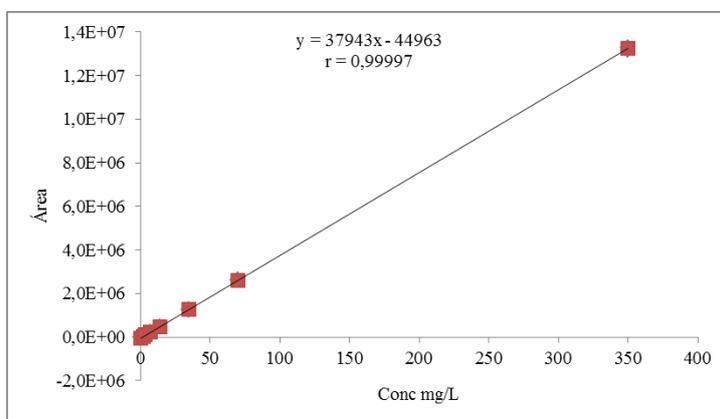


Figura A.1 – Evolução da temperatura ao longo do tempo (tratamento térmico de vasilhas de madeira)

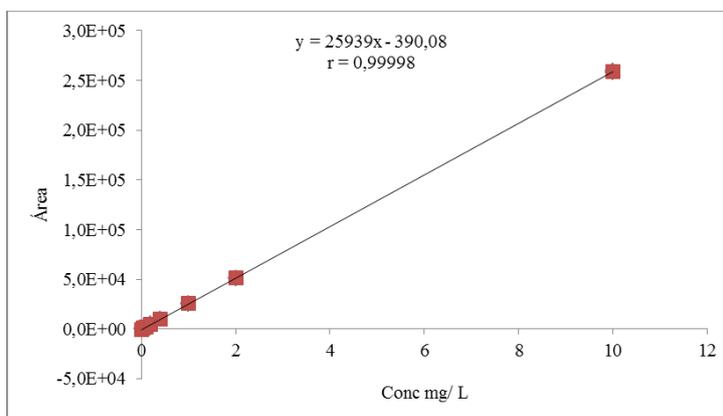
ANEXO B

B.1 Ácido gálico - Curva de calibração e respetiva análise de variância da regressão



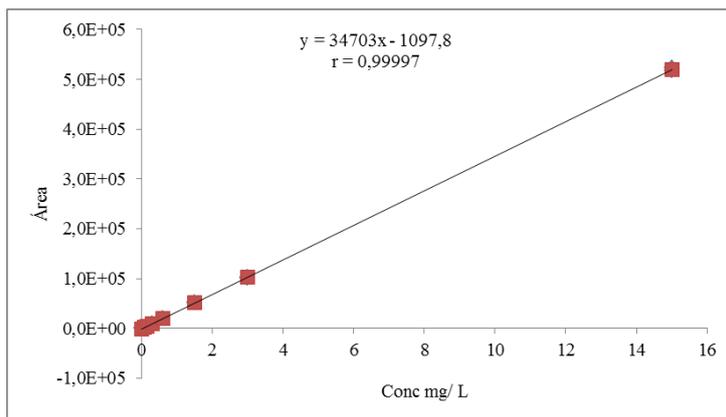
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F calculado	F tabelado	Significância
regressão	287743929872945	1	2,87744E+14	260975,4291	11,06	**
residual	15435993468	14	1102570962			
erro puro	5806790338	8	725848792,2			
erro ajustamento	9629203130	6	1604867188	2,211021367	7,95	ns
Varição total	2,87759E+14	15	2,87745E+14			

B.2 Ácido vanílico - Curva de calibração e respetiva análise de variância da regressão



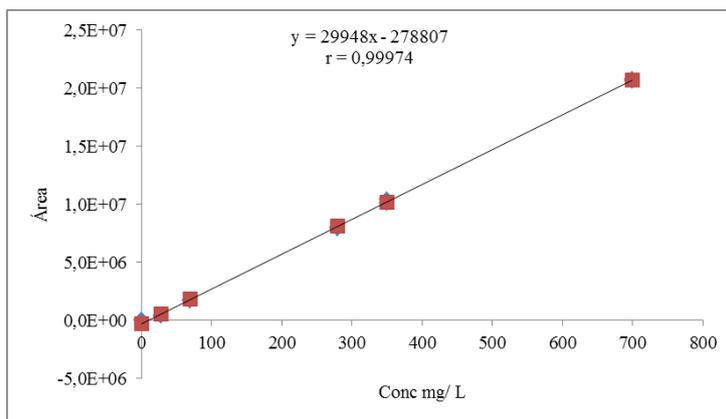
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F calculado	F tabelado	Significância
regressão	109781192236	1	1,09781E+11	494243,1322	11,06	**
residual	3109677	14	222119,8133			
erro puro	1812143,5	8	226517,9375			
erro ajustamento	1297534	6	216255,6476	0,954695465	7,95	ns
Varição total	1,09784E+11	15	1,09781E+11			

B.3 Ácido siríngico - Curva de calibração e respetiva análise de variância da regressão



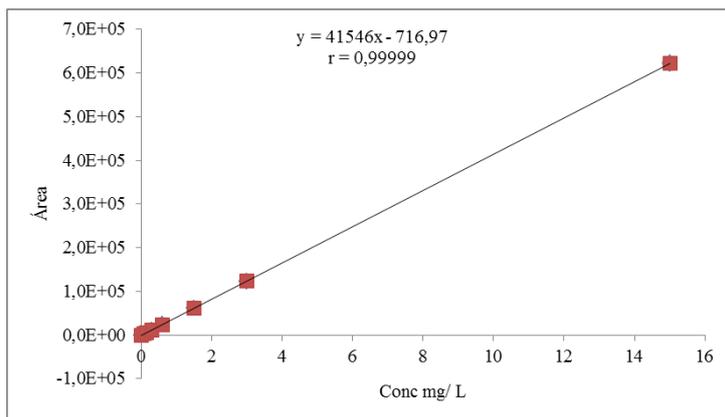
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F calculado	F tabelado	Significância
regressão	442103662162	1	4,42104E+11	234305,2588	11,06	**
residual	26416186	14	1886870,421			
erro puro	19696697	8	2462087,125			
erro ajustamento	6719489	6	1119914,815	0,454864007	7,95	ns
Varição total	4,4213E+11	15	4,42106E+11			

B.4 Ácido elágico - Curva de calibração e respetiva análise de variância da regressão



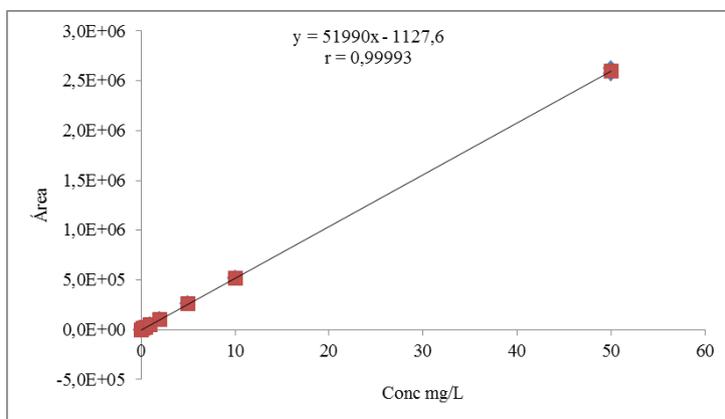
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F calculado	F tabelado	Significância
regressão	6,399E+14	1	6,399E+14	19755,41174	12,83	**
residual	3,239E+11	10	3,239E+10			
erro puro	5,886E+10	6	9,810E+09			
erro ajustamento	2,650E+11	4	6,626E+10	6,75401617	12,03	ns
Varição total	6,402E+14	11	6,399E+14			

B.5 Vanilina - Curva de calibração e respetiva análise de variância da regressão



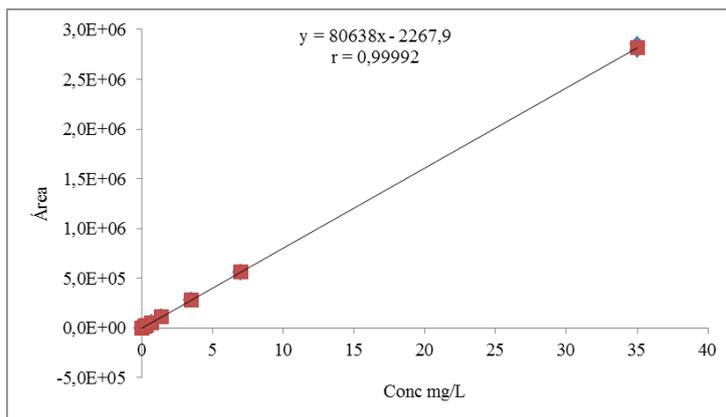
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F calculado	F tabelado	Significância
regressão	633658840088	1	6,33659E+11	754644,7776	11,06	**
residual	11755496	14	839678,2949			
erro puro	8630186	8	1078773,25			
erro ajustamento	3125310	6	520885,0215	0,482849405	7,95	ns
Varição total	6,33671E+11	15	6,3366E+11			

B.6 Siringaldeído - Curva de calibração e respetiva análise de variância da regressão



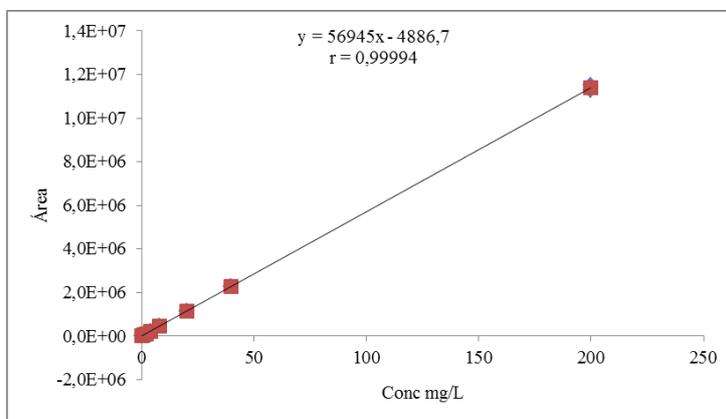
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F calculado	F tabelado	Significância
regressão	1,10254E+13	1	1,10254E+13	98820,91369	11,06	**
residual	1561976113	14	111569722,3			
erro puro	1532233904	8	191529238			
erro ajustamento	29742209	6	4957034,789	0,025881348	7,95	ns
Varição total	1,1027E+13	15	1,10255E+13			

B.7 Coniferaldeído - Curva de calibração e respetiva análise de variância da regressão



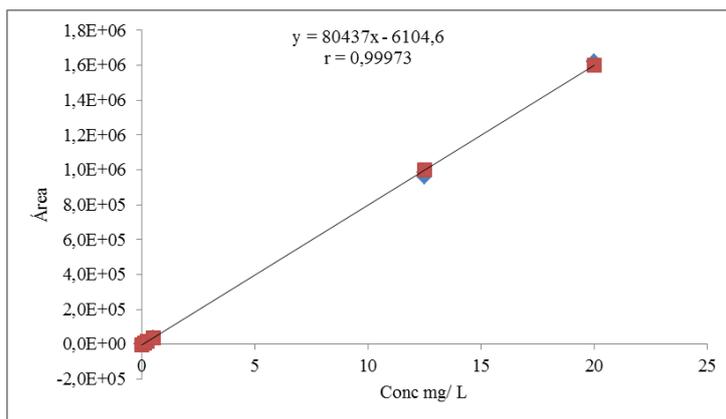
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F calculado	F tabelado	Significância
regressão	12996645317683	1	1,29966E+13	89743,36772	11,06	**
residual	2027481686	14	144820120,4			
erro puro	1971337616	8	246417201,9			
erro ajustamento	56144070	6	9357345,019	0,037973587	7,95	ns
Varição total	1,29987E+13	15	1,29968E+13			

B.8 Sinapaldeído - Curva de calibração e respetiva análise de variância da regressão



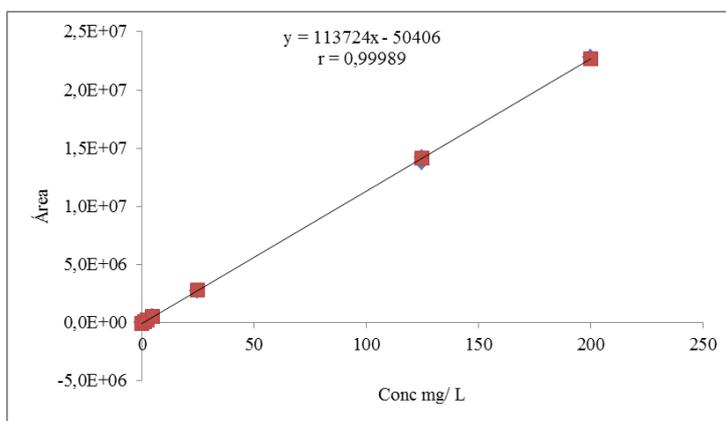
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F calculado	F tabelado	Significancia
regressão	211631450061419	1	2,11631E+14	113035,0964	11,06	**
residual	26211684658	14	1872263190			
erro puro	25717138503	8	3214642313			
erro ajustamento	494546156	6	82424359,3	0,025640289	7,95	ns
Varição total	2,11658E+14	15	2,11633E+14			

B.9 5-hidroxiacetilfurfural - Curva de calibração e respectiva análise de variância da regressão



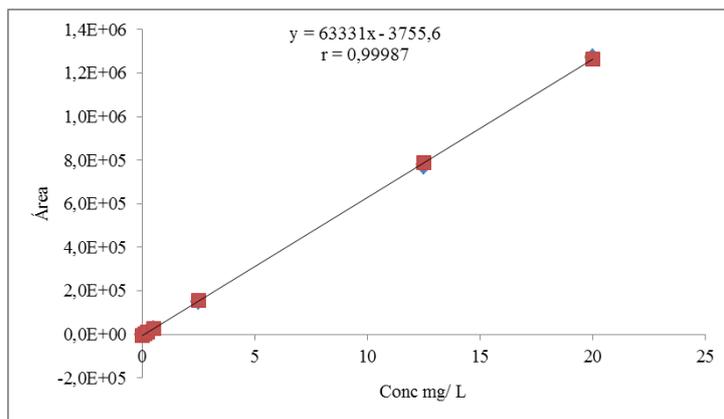
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F calculado	F tabelado	Significância
regressão	4,79995E+12	1	4,79995E+12	18790,82723	12,83	**
residual	2554412747	10	255441274,7			
erro puro	356266239,5	6	59377706,58			
erro ajustamento	2198146508	4	549536627	9,254931835	12,03	ns
Varição total	4,80251E+12	11	4,80021E+12			

B.10 Furfural - Curva de calibração e respectiva análise de variância da regressão



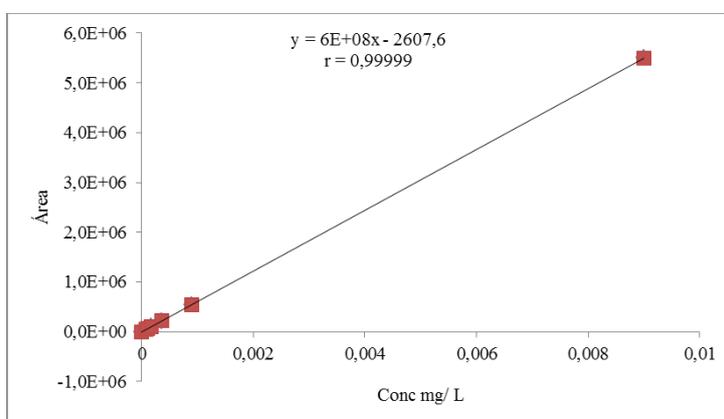
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F calculado	F tabelado	Significância
regressão	980250049068811	1	9,8025E+14	58632,48571	11,75	**
residual	200622580580	12	16718548382			
erro puro	92093733640	7	13156247663			
erro ajustamento	108528846940	5	21705769388	1,649844997	9,52	ns
Varição total	9,80451E+14	13	9,80267E+14			

B.11 5-metilfurfural - Curva de calibração e respectiva análise de variância da regressão



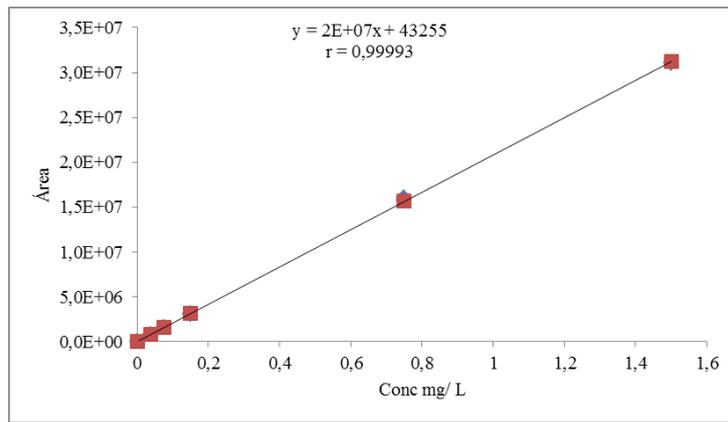
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F calculado	F tabelado	Significância
regressão	3039937425896	1	3,03994E+12	45618,84796	11,75	**
residual	799653011	12	66637750,89			
erro puro	121727590,5	7	17389655,79			
erro ajustamento	677925420	5	135585084	7,796881416	9,52	ns
Varição total	3,04074E+12	13	3,04E+12			

B.12 Umbeliferona - Curva de calibração e respectiva análise de variância da regressão



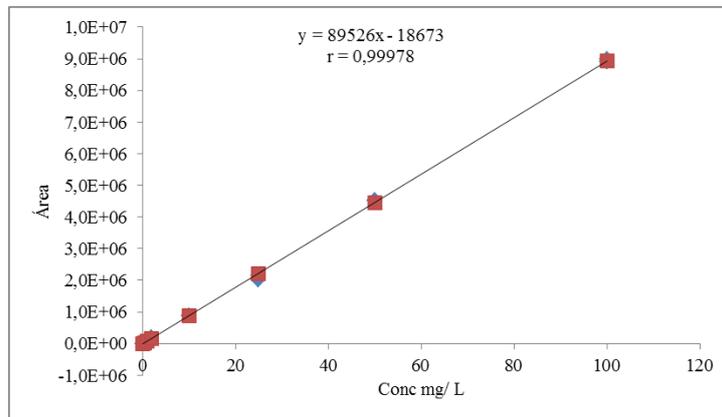
Fonte de variação	SQ	GL	QM	F calculado	F tabelado	Significância
regressão	49170871295531	1	4,91709E+13	1251917,057	11,75	**
residual	471317530	12	39276460,86			
erro puro	331673551,5	7	47381935,93			
erro ajustamento	139643979	5	27928795,77	0,589439735	9,52	ns
Varição total	4,91713E+13	13	4,91709E+13			

B.13 Escopoletina - Curva de calibração e respectiva análise de variância da regressão



Fonte de variação	SQ	GL	QM	F calculado	F tabelado	Significância
regressão	1,54757E+15	1	1,54757E+15	67424,12749	12,83	**
resíduo	229528309199	10	22952830920			
erro puro	60251475952	6	10041912659			
erro ajustamento	169276833247	4	42319208312	4,214257757	12,03	ns
Varição total	1,5478E+15	11	1,5476E+15			

B.14 4-hidroxibenzaldeído (padrão interno) - Curva de calibração e respectiva análise de variância da regressão



Fonte de variação	SQ	GL	QM	F calculado	F tabelado	Significância
regressão	140881164321732	1	1,40881E+14	32377,54305	11,06	**
residual	60916799564	14	4351199969			
erro puro	13629709001	8	1703713625			
erro ajustamento	47287090563	6	7881181761	4,625884095	7,95	ns
Varição total	1,40942E+14	15	1,40886E+14			

ANEXO C

Quadro C.1 -Linearidade, limiares analíticos e sensibilidade do método cromatográfico

	Gama de trabalho (mg/L)	a	s _a	b	s _b	r	LD (mg/L)	LQ (mg/L)	S (V.s/mg/L)
ac. gal	2,48 - 350	-44962,52	9427,27	37942,77	74,27	0,99997	0,75	2,48	0,04
ac. van	0,05 - 10	-390,08	133,81	25939,28	36,90	0,99999	0,02	0,05	0,03
ac. sg	0,11 - 15	-1097,84	389,99	34702,82	71,69	0,99997	0,03	0,11	0,03
ac. elg	24,24 - 700	-278806,54	72599,51	29947,85	213,07	0,99975	7,27	24,24	0,03
vanil	0,06 - 15	-716,97	260,16	41546,12	47,83	0,99999	0,02	0,06	0,04
sgald	0,58 - 50	-1127,63	2998,86	51990,21	165,39	0,99993	0,17	0,58	0,05
cfald	0,42 - 35	-2267,94	3416,62	80638,34	269,18	0,99992	0,13	0,42	0,08
snald	2,16 - 200	-4886,65	12284,74	56944,80	169,37	0,99994	0,65	2,16	0,06
HMF	0,70 - 25	-6104,61	5651,61	80437,34	586,79	0,99973	0,21	0,70	0,08
furf	3,70 - 250	-50406,22	42113,51	113723,90	469,66	0,99990	1,11	3,70	0,11
5mfurf	0,42 - 25	-3755,62	2658,78	63330,89	296,51	0,99987	0,13	0,42	0,06
umb	0,00003 - 0,009	-2607,58	1869,87	611300522,99	546345,02	0,99999	0,00001	0,00003	611,30
escop	0,03 - 1,5	43254,99	55109,30	20791880,03	80073,00	0,99993	0,01	0,03	20,79
pico 1	2,26 - 100	-18673,47	20233,26	89525,90	497,54	0,99978	0,68	2,26	0,09
pico 2	2,26 - 25	-18673,47	20233,26	89525,90	497,54	0,99978	0,68	2,26	0,09

a – ordenada na origem; b – declive; s_a, s_b – desvio padrão de a e de b; r – coeficiente de correlação; LD – limite de detecção; LQ – limite de quantificação; S – sensibilidade