

Envelhecimento de aguardente vínica em barricas de madeira que serviram a Vinho Generoso de Carcavelos: Influência da espécie botânica, intensidade de queima e tempo de estágio

Daniela Fernandes Matias

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Viticultura e Enologia

Presidente: Doutora Sofia Cristina Gomes Catarino, Professora auxiliar do(a) Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

Vogais: Doutora Sara Maria de Almeida Lopes Canas, Investigadora auxiliar com agregação do(a) Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária, Pólo Dois Portos;

Doutora Ilda Maria Justino Caldeira, Investigadora auxiliar do(a) Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária, Pólo Dois Portos.

2022

Agradecimentos

Agradecimento ao Banco Santander pela bolsa de incentivo ao Mestrado dos prémios Santander Universidades/Instituto Superior de Agronomia, à Câmara Municipal de Oeiras, ao INIAV- Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária e ao Instituto Superior de Agronomia pelo apoio ao longo desta jornada.

Resumo

É do conhecimento geral que o envelhecimento em madeira confere aos vinhos e a outros produtos vinícolas características sensoriais diferenciadas ao nível da cor, do aroma e do sabor. Hoje em dia é um processo tecnológico bastante usado para se obter produtos de qualidade superior.

O processo de envelhecimento depende de vários fatores tais como a espécie botânica da madeira, a sua origem geográfica, o tratamento a que é sujeita em tanoaria, as condições de temperatura e humidade da cave de envelhecimento, o grau de utilização da barrica, as suas dimensões e porosidade da madeira, a bebida alcoólica que envelheceu anteriormente, bem como a composição físico-química da bebida alcoólica que está a envelhecer.

O presente trabalho tem como objetivo estudar o envelhecimento de aguardente vínica em barricas que serviram a Vinho Generoso de Carcavelos. Pretende-se analisar a influência da espécie botânica [Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) e Carvalho Francês (*Q. robur*)], da intensidade da queima (média e forte) e do tempo de estágio na composição físico-química e sensorial da aguardente. Pretende-se ainda expandir o conhecimento científico sobre o envelhecimento de aguardentes em barricas já usadas, nomeadamente a importância e a influência do envelhecimento anterior na qualidade do destilado.

O estudo dos três fatores supramencionados permitiu verificar que, mesmo após um estágio anterior de Vinho Generoso de Carcavelos, existe influência dos mesmos nos parâmetros físico-químicos gerais, na composição química não volátil e volátil e nas características das aguardentes.

As aguardentes envelhecidas em carvalho português, bem como as que envelhecem na modalidade de queima forte, apresentaram concentrações superiores de compostos extraíveis. As concentrações dos compostos aumentaram com o tempo de estágio. As aguardentes apresentaram tonalidade topázio, no aroma foram descritas com os atributos baunilha, madeira, caramelo, frutos secos e adocicado, e no sabor como doces, macias, complexas, evoluídas, com corpo e persistentes.

Aguardentes com os descritores acima referidos obtiveram apreciação global superior.

Palavras-chave: Aguardente vínica, envelhecimento, barricas usadas, madeira de Carvalho, vinho generoso de Carcavelos.

Abstract

Ageing in wood gives wines and other wine derived products different sensorial characteristics in terms of colour, aroma and flavour. Nowadays it is a technological process widely used to obtain superior quality products.

The ageing process depends on several factors such as the botanical species of wood, its geographical origin, the treatment underwent in the cooperage, the temperature and humidity conditions of the ageing cellar, the degree of use of the barrel, its dimensions and porosity of the wood, the alcoholic beverage which has been aged previously as well as the chemical composition of the alcoholic beverage which is being aged.

The present work aims to study the ageing of wine spirit in barrels that aged Carcavelos fortified wine. It is intended to analyze the influence of the botanical species [portuguese oak (*Q. pyrenaica*) and french oak (*Q. robur*)], the intensity of the toasting (medium and high) and the ageing time on the chemical and sensorial composition of the spirit. It is also intended to expand scientific knowledge on the ageing of wine spirits in old barrels, namely the importance and influence of previous ageing on the quality of the distillate.

After the previous ageing of Carcavelos fortified wine there is still the influence of the three factors (botanical species, toasting intensity and ageing time) on the basic chemical parameters, non-volatile and volatile chemical composition and sensory properties of the wine spirit.

The spirits that aged in Portuguese oak, as well as those aged in the high toasting barrels, showed higher concentrations of extractable compounds. The concentrations of the compounds increased with the aging time. The aromas were described with the attributes as vanilla, wood, caramel, dried fruits and sweet, and the flavour as sweet, smooth, complex, evolved full-bodied and persistent.

Spirits with the descriptors mentioned above were considered to have a superior overall appreciation.

Key-words: Wine spirit, ageing, used barrels, oak wood, Carcavelos fortified wine.

Índice

Resumo.....	9
Abstract.....	9
Índice.....	4
Lista de quadros e figuras.....	9
Lista de abreviaturas.....	11
I. Introdução.....	1
II. Revisão bibliográfica.....	1
II.1. Importância da madeira no envelhecimento.....	1
II.1.1. Composição química da madeira.....	1
<i>Compostos extraíveis.....</i>	<i>2</i>
<i>Compostos fenólicos.....</i>	<i>3</i>
<i>Variabilidade da composição química.....</i>	<i>6</i>
II.1.2 Processo de fabrico das barricas e implicações na composição da madeira.....	7
<i>Secagem.....</i>	<i>7</i>
<i>Tratamento térmico.....</i>	<i>7</i>
<i>Intensidade de queima.....</i>	<i>10</i>
II.2. Envelhecimento da aguardente vínica em madeira.....	10
II.2.1. Aguardente vínica e a sua produção.....	10
II.2.2. Envelhecimento da aguardente.....	11
II.2.2.1. Fenómenos mais relevantes.....	12
<i>Extração dos compostos da madeira pela aguardente.....</i>	<i>12</i>
<i>Fenómenos de oxidação e degradação.....</i>	<i>12</i>
<i>Fenómeno de evaporação.....</i>	<i>14</i>
<i>Influência do estágio anterior-fenómenos de adsorção e desorção.....</i>	<i>14</i>
II.2.2.2. Características físico-químicas e sensoriais adquiridas pela aguardente vínica durante o envelhecimento.....	15
<i>Influência do envelhecimento na composição volátil e não-volátil de aguardente envelhecida e respectivas características organoléticas.....</i>	<i>15</i>
II.3. Vinho Generoso de Carcavelos.....	22
<i>Tecnologia de envelhecimento.....</i>	<i>23</i>
II.3.1. Composição físico-química.....	23
II.3.2. Características organoléticas.....	24
III. Material e Métodos.....	25
III.1. Ensaio Experimental.....	25
III.1.2. Barricas de madeira.....	26
III.1.3. Aguardente vínica.....	26
III.1.4. Localização do ensaio experimental.....	27
III.2. Análises físico-químicas gerais.....	27
III.2.1. Título Alcoométrico volúmico.....	27
III.2.2. pH.....	27
III.2.3. Acidez titulável.....	27
III.2.4. Extrato seco.....	27
III.2.5. Acidez volátil.....	28
III.2.6. Intensidade da cor.....	28
III.2.7. Características cromáticas.....	28

III.2.8. Fenóis totais.....	28
III.2.9. Flavonóides e não-Flavonóides	28
III.3. Identificação e quantificação de ácidos e aldeídos fenólicos e aldeídos furânicos por Cromatografia Líquida de Alta Resolução	29
III.3.1. Equipamento.....	29
III.3.2. Condições cromatográficas	30
III.3.3. Padrão e amostras	30
III.3.4. Solventes.....	31
III.4. Identificação e quantificação de compostos voláteis por Cromatografia Gás-Líquido de Alta Resolução	31
III.4.1. Preparação das amostras.....	31
III.4.2. Equipamento.....	32
III.5. Análise sensorial descritiva	32
III.6. Tratamento estatístico	33
IV. Resultados e Discussão	33
IV.1. Parâmetros físico-químicos gerais.....	34
IV.2. Fenóis totais, Flavonóides e Não-Flavonóides e Características cromáticas	37
IV.3. Ácidos fenólicos, Aldeídos fenólicos e derivados furânicos	43
IV.4. Compostos voláteis.....	47
IV.5. Análise Sensorial	52
V. Conclusões	59
VI. Referências bibliográficas.....	61
Anexos	71
Anexo I - Ficha técnica aguardente branca	71
Anexo II - Ficha de prova organoléptica das aguardentes	72
Anexo III - Resumo dos dados obtidos	73

Lista de quadros e figuras

Figura 1- Diagrama representativo da composição química genérica da madeira (adaptado de Canas, 2003, Jaakkola, 2011; Zhang et al., 2015).	2
Figura 2- Diagrama representativo dos ácidos fenólicos.....	4
Figura 3- Diagrama representativo dos aldeídos fenólicos.	4
Figura 4- Diagrama representativo da formação das cumarinas.....	4
Figura 5- Diagrama representativo dos compostos presentes em madeira sujeita a tratamento térmico (adaptado de Caldeira, 2004).....	9
Figura 6- Mecanismo de degradação da lenhina e compostos derivados (adaptado de Puech et al., 1998).....	13
Figura 7- Representação do ensaio Experimental.	26
Figura 8- Valores médios de pH das aguardentes das diferentes modalidades ao longo dos dois anos de envelhecimento.	34
Figura 9- Valores médios da acidez total e acidez volátil das aguardentes das diferentes modalidades ao longo dos dois anos de envelhecimento.....	34
Figura 10- Valores médios para o extrato seco das aguardentes das diferentes modalidades ao longo dos dois anos de envelhecimento.	35
Figura 11- Concentrações médias dos fenóis totais, não-flavonóides e flavonóides das aguardentes das diferentes modalidades longo de dois anos de envelhecimento.....	38
Figura 12-Valores médios da intensidade de cor das aguardentes das diferentes modalidades ao longo de dois anos de envelhecimento	39
Figura 13- Valores médios dos parâmetros a* e b* das aguardentes das diferentes modalidades ao longo de dois anos de envelhecimento.	40
Figura 14- Valores médios de luminosidade das aguardentes das diferentes modalidades ao longo de dois anos de envelhecimento.....	40
Figura 15- Concentrações médias de ácido gálglico, hidroximetilfurfural, furfural, ácido elágico, vanilina, siringaldeído e sinapaldeído quantificados nas aguardentes das diferentes modalidades ao longo de dois anos de envelhecimento.	43
Figura 16- Concentrações médias de ácido vanílico, 5-metilfurfural, ácido siríntrico, ácido ferúlico e coniferaldeído quantificados nas aguardentes das diferentes modalidades ao longo de dois anos de envelhecimento.....	44
Figura 17-Concentrações médias de guaiacol, lactona cis, 4-metil-guaiacol, etil-guaiacol, propilguaiacol e 4-etil-fenol quantificados nas aguardentes das diferentes modalidades ao longo de dois anos de envelhecimento.....	47
Figura 18- Concentrações médias de 2-metil-butirato de etilo, isovalerato de etilo, trans-2-hexanol, linalol e lactona trans quantificados nas aguardentes das diferentes modalidades ao longo de dois anos de envelhecimento.....	48
Figura 19- Concentrações médias de acetato isovalérico, ácido hexanóico, 4-metil-siringol, ácido dodecanóico, acetato de isoamilo e eugenol quantificados nas aguardentes das diferentes modalidades ao longo de dois anos de envelhecimento.	48
Figura 20- Concentrações médias de octato de etilo e ácido acético quantificados nas aguardentes das diferentes modalidades ao longo de dois anos de envelhecimento.....	49
Figura 21- Representação gráfica dos descritores visuais obtidos da prova sensorial das aguardentes.....	54
Figura 22- Representação gráfica dos descritores de aroma obtidos da prova sensorial das aguardentes.....	55

Figura 23- Representação gráfica dos descritores de sabor obtidos da prova sensorial das aguardentes.....	56
Figura 24- Avaliação da apreciação do aroma, sabor e geral das aguardentes.....	57
Figura 25- Comparação das cores das aguardentes nas diferentes modalidades ao longo dos dois anos de envelhecimento.....	58

Quadro 1-Concentrações dos principais compostos fenólicos encontrados em aguardentes vínicas envelhecidas (adaptado de Canas 2017)	16
Quadro 2- Concentrações dos principais compostos fenólicos encontrados em aguardentes vínicas envelhecidas em barricas de Carvalho Francês da região de Limousin (Q. robur) e de Carvalho Português (Q. pyrenaica) (adaptado de Canas 2017)	17
Quadro 3- Concentrações dos principais compostos fenólicos encontrados em aguardentes vínicas envelhecidas em madeiras sujeitas aos vários tratamentos térmicos (adaptado de Canas 2017)	18
Quadro 4- Principais compostos odorantes encontrados em aguardentes vínicas envelhecidas, respetivos descritores e limites de deteção odorante (adaptado de Caldeira et al. 2016).....	20
Quadro 5-Análises físico-químicas do Vinho Generoso de Carcavelos ao longo do tempo de envelhecimento (adaptado de Carvalho et al. (2016)).....	24
Quadro 6- Resultados da análise sensorial dos vinhos de Carcavelos da Quinta do Marquês produzidos em 2004, com três anos de envelhecimento em diferentes madeiras (adaptado de Carvalho et al., 2010).....	25
Quadro 7- Programa de eluição.	30
Quadro 8- Valores de ρ da análise de variância a dois fatores ANOVA a um nível de significância de 95% às concentrações médias dos físico-químicos após o estágio de 12 e 24 meses.....	37
Quadro 9-Valores de ρ da análise de variância a três fatores ANOVA a um nível de significância de 95% às concentrações médias dos parâmetros físico-químicos após o estágio de 24 meses	37
Quadro 10- Valores de ρ da análise de variância a dois fatores ANOVA a um nível de significância de 95% às concentrações médias dos fenóis totais, não-flavonóides e flavonóides, características cromáticas e intensidade de cor após o estágio de 12 meses e 24 meses.....	41
Quadro 11- Valores de ρ da análise de variância a três fatores ANOVA a um nível de significância de 95% às concentrações médias dos fenóis totais, Não-flavonóides e flavonóides, parâmetros do estudo da cor e intensidade de cor após o estágio de 24 meses	42
Quadro 12- Valores de ρ da análise de variância a dois fatores ANOVA a um nível de significância de 95% às concentrações médias dos compostos fenólicos após o estágio de 12 e 24 meses.....	45
Quadro 13- Valores de ρ da análise de variância a três fatores ANOVA a um nível de significância de 95% às concentrações médias dos compostos fenólicos após o estágio de 24 meses.....	46
Quadro 14-Valores de ρ da análise de variância a dois fatores ANOVA a um nível de significância de 95% às concentrações médias dos compostos voláteis após o estágio de 12 e 24 meses.....	50
Quadro 15- Valores de ρ da análise de variância a três fatores ANOVA a um nível de significância de 95% às concentrações médias dos compostos voláteis após o estágio de 24 meses.....	52

Lista de abreviaturas

CFQF: Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Forte

CFQM: Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Média

CPQF: Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Forte

CPQM: Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Média

n.d: não detetado

n.s: não significativo

I. Introdução

É do conhecimento geral que o envelhecimento em madeira confere aos vinhos e a outros produtos vinícolas características organolépticas diferenciadas ao nível da cor, do aroma e do sabor. Atualmente é um processo tecnológico bastante usado para se obter produtos de qualidade superior.

O processo de envelhecimento depende de vários fatores tal como da espécie botânica da madeira, da sua origem geográfica, do tratamento que a mesma sofre na tanoaria, das condições de temperatura e humidade da cave de envelhecimento, do grau de utilização da barrica, das suas dimensões e porosidade da madeira, da bebida alcoólica que envelheceu anteriormente bem como da composição físico-química da bebida alcoólica que está a envelhecer.

As barricas que servem inicialmente a vinhos tranquilos podem, após alguns anos de utilização, servir para o envelhecimento de vinhos licorosos e, menos frequentemente, para o envelhecimento de destilados.

A aguardente vínica é usualmente envelhecida em barricas de madeira de primeira utilização para que o destilado adquira, com maior celeridade, características organolépticas diferenciadas e se torne um produto de qualidade. No entanto, para o envelhecimento de outras bebidas espirituosas e vinhos licorosos é comum utilizarem-se barricas já de segunda e terceira utilização (Russel *et al.*, 2003; Prata-Sena *et al.*, 2018).

O presente trabalho tem como objetivo estudar o envelhecimento de aguardente vínica em barricas que serviram a Vinho Generoso de Carcavelos. Pretende-se analisar a influência da espécie botânica [Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) e Carvalho Francês (*Q. robur*)], da intensidade da queima (média e forte) e do tempo de estágio na composição físico-química e sensorial da aguardente.

Pretende-se ainda expandir o conhecimento científico sobre o envelhecimento de aguardentes em barricas já usadas, nomeadamente a importância e a influência do envelhecimento anterior na qualidade do destilado. De notar que também promove a divulgação do Vinho Generoso Carcavelos e contribui para a criação de um novo produto produzido na região.

II. Revisão bibliográfica

II.1. Importância da madeira no envelhecimento

As madeiras mais utilizadas em tanoaria são o carvalho americano (*Quercus alba* L.), o carvalho francês [*Quercus robur* L. e *Quercus petraea* (Matt.) Liebl.] bem como espécies cultivadas em Portugal e Espanha (*Quercus pyrenaica* Willd., *Quercus faginea* Lam.), que demonstram ter igualmente qualidades para o envelhecimento. No entanto, têm sido estudadas outras madeiras de carvalho provenientes da Europa de Leste. Estudos realizados sobre a composição química de outros tipos de madeira sugerem que as madeiras de castanheiro (*Castanea sativa* Mill.), cerejeira (*Prunus avium* L.) e outras podem ser alternativas para a construção de barricas para envelhecimento (Zhang *et al.*, 2015; Canas *et al.*, 2018).

Durante o estágio em madeira vários compostos solúveis são transferidos para a bebida alcoólica melhorando e intensificando o perfil sensorial da mesma. Fenóis voláteis e aldeídos benzóicos contribuem fortemente para a complexidade aromática e sensorial enquanto os taninos hidrolisáveis contribuem para a sensação de adstringência e estabilização da cor. Nesta fase, a lenta difusão do oxigénio contribui igualmente para a estabilização da cor dos vinhos e desenvolvimento da componente aromática e fenólica. Adicionalmente, a transferência de compostos fenólicos da madeira para a fase líquida contribui para a capacidade antioxidante e anti carcinogénica da bebida (Canas *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2015; Nocera *et al.*, 2020; Oliveira-Alves *et al.*, 2022).

II.1.1. Composição química da madeira

Não existe uma composição química universal para a madeira pois esta depende da espécie botânica, da origem geográfica, da própria árvore e das condições climáticas e do solo.

A madeira é genericamente constituída por 45% de água, 20% de gás e 35% de matéria seca (Canas, 2003; Jaakkola, 2011; Zhang *et al.*, 2015).

A matéria seca pode ser dividida em compostos de massa molecular elevada, em que estão incluídos polissacáridos, lenhina, proteínas e pectinas, e em compostos de massa molecular baixa (Figura 1).

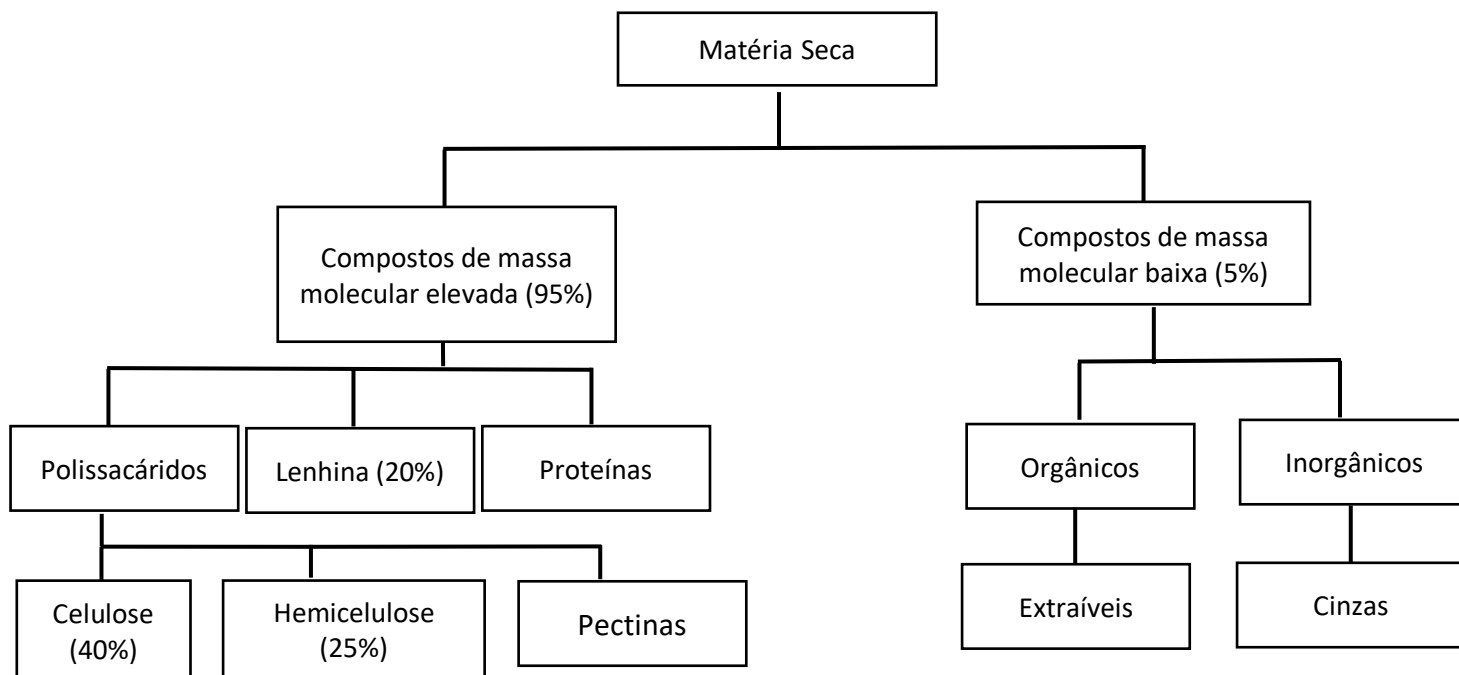


Figura 1- Diagrama representativo da composição química genérica da madeira (adaptado de Canas, 2003, Jaakkola, 2011; Zhang et al., 2015).

Compostos extraíveis

Os compostos de massa molecular baixa da madeira podem ser divididos em orgânicos, habitualmente designados por extraíveis, e em inorgânicos ou cinzas.

Os compostos extraíveis representam cerca de 10% da matéria seca e podem resultar da degradação de polímeros constituintes da parede celular ou serem provenientes da seiva.

A composição da madeira em compostos extraíveis depende da espécie botânica, origem geográfica, da árvore e de outros fatores (Polge e Keller, 1973; Polge et al 1977; Deret-Varcin, 1983; Keller, 1987; Bacilieri et al. 1993; Dupouey e Badeau, 1993; Klumpers et al, 1993; Feuillat e Keller, 1997; Mosedale et al. 1996; Mosedale et al. 1999; Vivas 2000).

Neste grupo estão incluídos ácidos gordos, ceras, mucilagens, gomas, resinas, amido, saponinas bem como ácidos e aldeídos fenólicos, aldeídos furânicos, taninos e lactonas (Petersen, 1984; Canas, 2017).

Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos são um grupo de moléculas bastante vasto e que se podem dividir-se em classes consoante o seu número de anéis benzénicos. Encontram-se amplamente difundidos no reino vegetal devido às suas propriedades de defesa contra a radiação ultravioleta e agentes patogénicos. Um método de classificação dos compostos fenólicos baseia-se na divisão em duas sub-famílias: compostos fenólicos flavonóides e não-flavonóides.

Os flavonóides são moléculas compostas por 15 átomos de carbono associadas a dois anéis aromáticos, através de uma cadeia C6-C3-C6, e podem estar associados a um terceiro anel aromático. Estão englobados os flavanóis (catequinas e leucoantocianidinas), proantocianidinas, antocianidinas, flavonóis, flavononas, entre outros. Na natureza podem apresentar-se na forma livre ou esterificados com açúcares através de grupos hidroxilo. Nos açúcares estão incluídos a glucose, galactose, ramnose, xilose ou arabinose (Garrido e Borges, 2013).

Os compostos não-flavonóides podem ser divididos em ácidos fenólicos, aldeídos fenólicos, cumarinas, fenóis voláteis e estilbenos.

Os compostos fenólicos das madeiras são os principais responsáveis pelas alterações ao nível da cor, aroma e corpo dos vinhos e a sua composição é dependente da madeira usada, do tratamento térmico realizado em tanoaria e do grau de utilização das barricas.

Ácidos fenólicos

Os ácidos fenólicos podem ser divididos em ácidos benzóicos (com estrutura em C6-C1) e ácidos cinâmicos (com estrutura em C6-C3).

Dos ácidos benzóicos fazem parte o ácido gálgico, o ácido vanílico e o ácido siríngico. Os ácidos cinâmicos incluem o ácido *p*-cumárico, o ácido ferúlico e o ácido cafeico - Figura 2 (Canas, 2003; Zhang *et al.*, 2015).

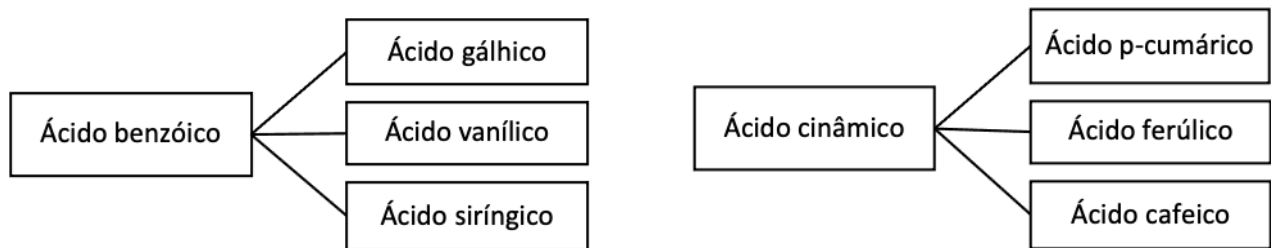


Figura 2- Diagrama representativo dos ácidos fenólicos.

Aldeídos fenólicos

Os aldeídos fenólicos derivam dos ácidos fenólicos e podem ser classificados em aldeídos benzóicos (C6-C1) e aldeídos cinâmicos (C6-C3).

No grupo dos aldeídos benzóicos encontram-se a vanilina e o siringaldeído. No grupo dos aldeídos cinâmicos encontram-se o coniferaldeído e sinapaldeído (Figura 3).

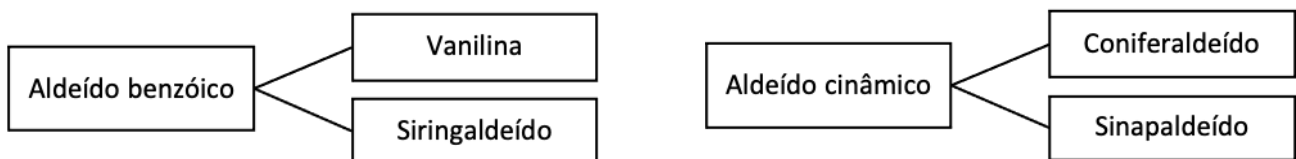


Figura 3- Diagrama representativo dos aldeídos fenólicos.

Cumarinas

Formam-se a partir dos ácidos cinâmicos por ciclização da sua cadeia lateral (Canas, 2003) - Figura 4.

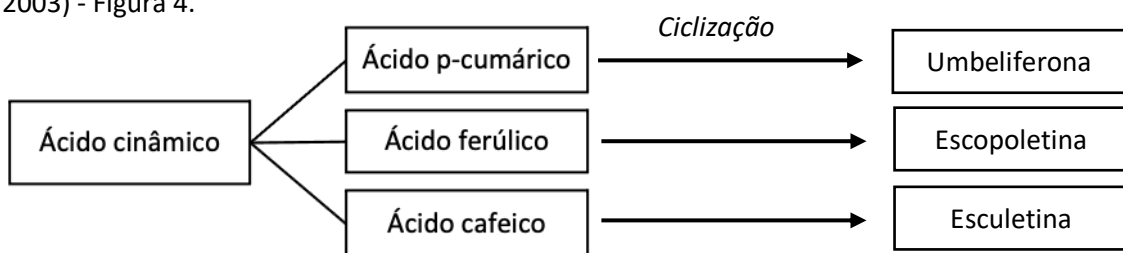


Figura 4- Diagrama representativo da formação das cumarinas

Taninos

Os taninos são um grupo vasto de moléculas. Podem ser divididos em taninos hidrolisáveis e em taninos condensados (Zhang *et al.*, 2015). Os taninos hidrolisáveis são exclusivamente provenientes da madeira.

Estes compostos são hidrolisáveis, por via enzimática ou em condições ácidas ou básicas, dando origem ao ácido gálico ou ácido elágico, designando-se assim por galhotaninos e elagitaninos, respetivamente (Canas *et al.*, 2004).

Pode ocorrer a associação entre taninos elágicos e flavanóis, originando compostos denominados de acutissimina A e acutissimina B, que são flavano-elagitaninos. Estes compostos foram encontrados em vinhos e em whisky envelhecidos em madeira e a sua concentração depende da espécie botânica usada e do tipo de queima (Zhang *et al.*, 2015).

Fenóis Voláteis

Estes compostos são fundamentais para as alterações aromáticas das bebidas alcoólicas que envelhecem em madeira.

Neste grupo encontram-se o 4-vinilfenol responsável por aromas medicinais e de estábulo; o 4-etilfenol responsável por aromas de suor de cavalo e couro; o guaiacol e 4-metilguaiacol que conferem aromas de fumo e picante; o 4-etilguaiacol, siringol e 4-metilsiringol responsáveis pelos aromas de fumo, especiarias e queimado e o eugenol pelos aromas a cravinho e floral (Zhang *et al.*, 2015).

Os fenóis voláteis podem ter origem na composição da uva, da atividade de microrganismos e da própria madeira.

Aldeídos furânicos e derivados

Neste grupo encontram-se, designadamente, o furfural, 5-hidroximetilfurfural e o 5-metilfurfural, que apresentam baixas concentrações em madeira sem tratamento térmico. São sintetizados aquando da queima das barricas e resultam da degradação dos açúcares. São responsáveis por aroma de queimado, caramelo e pão torrado (Caldeira, 2004).

Lactonas

Estes compostos derivam da degradação dos lípidos aquando do tratamento térmico da madeira. São, nomeadamente, a *cis*- e a *trans*- β -metil- γ -octalactona (abreviadamente designadas por lactona *cis* e lactona *trans*, respetivamente). São responsáveis pelo aroma de côco e, em alguns casos, caramelo e baunilha (Chira *et al.*, 2015). As lactonas, que têm um papel importante no aroma dos destilados envelhecidos (Cadahía *et al.*, 2001; Caldeira *et al.*, 2008).

Variabilidade da composição química

A composição da madeira é variável, do ponto de vista quantitativo e qualitativo, com a espécie botânica, origem geográfica, com o indivíduo (árvore), com a idade da madeira, bem como com o processo de fabrico e o grau de utilização das barricas (Canas e Caldeira 2015). Barricas usadas têm menor concentração de compostos extraíveis da própria madeira mas poderão ceder compostos adsorvidos a partir de produtos envelhecidos em utilizações anteriores (Coelho *et al.* 2019).

Para além dos fatores acima descritos, o grão da madeira utilizada pode ter influência na composição química da madeira e consequentemente no destilado. Madeiras com grão grosseiro apresentam tendencialmente maior concentração de compostos extraíveis e elagitaninos e menor concentração de compostos aromáticos. No entanto, alguns autores afirmam que após a queima das barricas não existem as diferenças na concentração dos compostos voláteis relacionadas com a dimensão do grão (Coelho *et al.* 2019).

Relativamente à espécie botânica, sabe-se que o carvalho americano (*Quercus alba*) é geralmente mais pobre em elagitaninos e mais rico em vanilina do que os carvalhos franceses (*Quercus petraea* e *Quercus robur*). No entanto, *Q. robur* tende a apresentar maior concentração de ácido gálgico, protocatequinas, ácido cafeico e sinápico e fenóis totais do que *Q. alba* (Zhang *et al.*, 2015). No estudo de Jordão *et al.* (2005), os autores verificaram que aparas de madeira não seca de carvalho português (*Q. pyrenaica*) possuíam concentrações de compostos voláteis extraíveis inferiores quando em comparação com madeira de carvalho francês (*Q. petraea*).

Foram realizados estudos em que foi possível distinguir madeiras de carvalhos franceses de origens geográficas diferentes analisando a concentração em vanilina e eugenol (Zhang *et al.*, 2015). Segundo Canas (2003), a madeira de carvalho português (*Q. pyrenaica*) apresenta teores mais elevados em vanilina, sinapaldeído e em ácidos gálgico, elágico, siríngico e vanílico, que o Carvalho Francês (*Q. robur*).

No entanto, ao estudar madeiras secas sem tratamento térmico, Cadahía *et al.* (2001) verificaram que a madeira de *Q. robur* e *Q. pyrenaica* apresentam valores muito semelhantes de compostos fenólicos. Aquando do tratamento térmico, a composição química das madeiras é significativamente diferente em relação ao ácido siríngico, vanilina e coniferaldeído (Cadahía *et al.*, 2001).

Existe também variabilidade na composição química entre indivíduos da mesma espécie (Doussot *et al.*, 2000) e entre árvores da mesma espécie e origem geográfica, mas de idades diferentes (Mosedale *et al.*, 1996).

II.1.2 Processo de fabrico das barricas e implicações na composição da madeira

Estudos realizados indicam que a composição da madeira em compostos fenólicos depende das operações de secagem e de tratamento térmico durante o processo de fabrico da barrica.

Secagem

Durante o processo de secagem das pranchas de madeira ocorre uma desidratação do material, acompanhada pela perda de compostos fenólicos solúveis e aumento da concentração de outros compostos, tal como fenóis voláteis e aldeídos fenólicos. Neste grupo encontram-se o eugenol, a vanilina, o siringaldeído, o coniferaldeído e o sinapaldeído, responsáveis por aromas de cravinho, especiarias, baunilha e entre outros (Zhang *et al.*, 2015).

A perda de compostos fenólicos hidrossolúveis pode dever-se à lixiviação pela água da chuva, processos de degradação hidrolítica oxidativa com a formação de compostos acastanhados, insolubilização de elagitaninos oligoméricos após polimerização e devido a atividade enzimática de origem fúngica. Podem ocorrer alterações nas concentrações de lactonas, e os aldeídos benzóicos podem ser oxidados, dando origem a ácidos fenólicos (Cadahía *et al.*, 2001).

Tratamento térmico

Para a construção da barrica torna-se necessário proceder, numa primeira etapa, à vergatura das aduelas, em que se recorre a um aquecimento combinado com humedecimento de modo a modificar a plasticidade das fibras da madeira tornando-as mais moldáveis. Posteriormente, é realizada uma etapa de queima, responsável por alterações de estrutura, propriedades físicas e composição química da madeira (Canas *et al.*, 2007).

Durante o tratamento térmico ocorrem reações de hidrotermólise e pirólise que degradam tanto os compostos de massa molecular elevada, nomeadamente a celulose, hemicelulose e lenhina, como os de massa molecular baixa (Canas *et al.*, 2007).

Os binómios tempo-temperatura das tanoarias podem ser bastante variados. Tendo como exemplo a *Tacopal Tanoaria Palaçoulo* em que as barricas são sujeitas a uma temperatura de 200 °C durante 50 minutos (queima ligeira), 250 °C durante 55 minutos (queima média), 270 °C durante 60 minutos (queima média +) e 300 °C durante 65 minutos (queima forte). Outros

autores referem temperaturas de 180 °C durante 5 minutos (queima ligeira), 200 °C durante 7,5 minutos (queima média) e 220 °C durante 11,6 minutos (queima forte) (Caldeira, 2004).

Na madeira sujeita a tratamento térmico existem compostos voláteis e compostos não voláteis/não odorantes, que se podem dividir de acordo com o esquema apresentado na Figura 5.

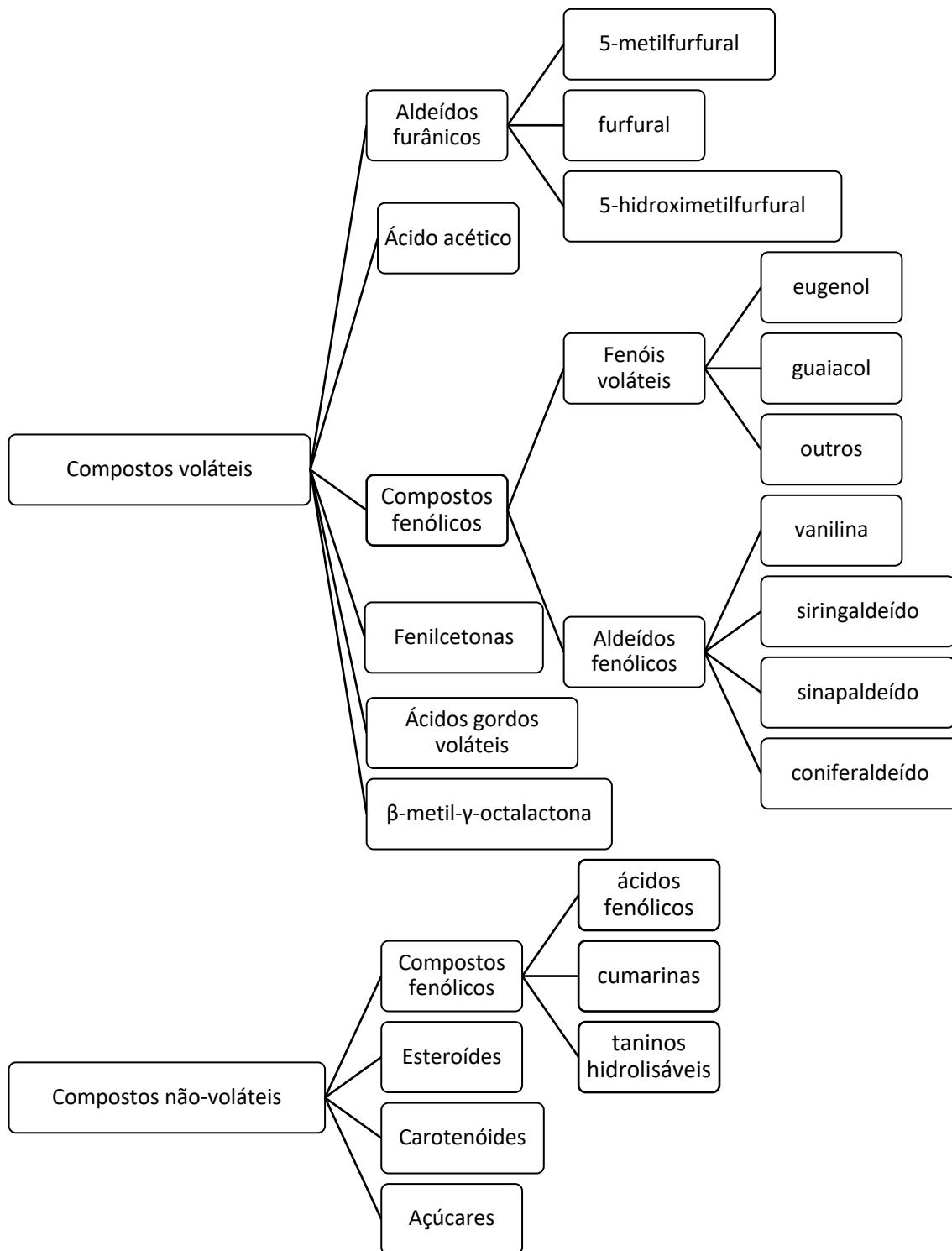


Figura 5- Diagrama representativo dos compostos presentes em madeira sujeita a tratamento térmico (adaptado de Caldeira, 2004).

O aquecimento promove a degradação, seguida de desidratação, das hemiceluloses. Da degradação das pentoses que constituem estes polímeros de natureza polisacarídica, resulta o furfural, sendo a reação catalisada pelo ácido acético produzido a partir dos grupos acetilo das xilanas. A degradação térmica da celulose envolve reações de desidratação e de oxidação e origina compostos como o 5-hidroximetilfurfural e o 5-metilfurfural. A temperaturas elevadas ocorre degradação dos derivados furânicos, de que podem resultar diferentes compostos, como os ácidos fórmico, levulínico e acético. A degradação da lenhina ocorre por processos de oxidação e degradação hidrolítica dando origem a aldeídos fenólicos. A degradação destes compostos conduz à formação de ácidos fenólicos e outros compostos relevantes para o aroma (Canas, 2003; Caldeira, 2004).

Intensidade de queima

Sabe-se que a queima ligeira provoca poucas alterações na composição química da madeira ao contrário do impacto da queima média, que promove a síntese de vários compostos voláteis e não voláteis. Na queima forte, as reações de degradação tendem a ser superiores às de síntese. De salientar que as moléculas tendem para formas mais condensadas e consequentemente menos reativas (Chira e Teissedre 2015; Canas 2017).

Canas (2003) observou que o nível de queima é determinante da percentagem de aldeídos benzóicos/cinâmicos independentemente da espécie botânica. Ao aumento da intensidade da queima, correspondeu um incremento de aldeídos cinâmicos e, complementarmente, uma redução de aldeídos benzóicos, tendo sido possível distinguir a queima ligeira da média e forte.

II.2. Envelhecimento da aguardente vínica em madeira

II.2.1. Aguardente vínica e a sua produção

Segundo o Regulamento CE nº 2019/787, a aguardente vínica é uma bebida espirituosa obtida exclusivamente da destilação de vinho a menos de 86% vol. ou vinho aguardentado destinado à destilação ou redestilação de um destilado de vinho a menos de 86% vol. Deve ainda cumprir os seguintes requisitos: conter um teor de substâncias voláteis igual ou superior a 125 gramas por hectolitro de álcool a 100% vol.; possuir uma concentração de metanol inferior a 200 gramas por hectolitro de álcool a 100% vol.; ter um teor alcoólico mínimo 37,5%; não conter álcool e aromas adicionados. Com o objetivo de se adaptar a cor, pode ser adicionado caramelo.

A adição de edulcorantes, até à concentração de 20 g/L, pode ser realizada unicamente para “arredondar” o sabor final.

O vinho produzido para a produção de aguardente vínica deve ser proveniente de matéria-prima em boas condições sanitárias. As castas utilizadas podem ser brancas e/ou tintas mas, de preferência, muito produtivas. Esta última característica favorece a elevada acidez fixa da uva e do vinho, fator importante para: i) garantir a estabilidade microbiológica do vinho entre a vinificação e a destilação, visto que não é aconselhável adicionar-se dióxido de enxofre; ii) promover a formação de ésteres, que são compostos responsáveis por aromas frutados e florais do destilado e positivamente correlacionados com a sua qualidade (Belchior *et al.*, 2015). Importa salientar que a presença de dióxido de enxofre no vinho promove a formação de compostos sulfurados aquando da destilação, sendo compostos que depreciam a qualidade do destilado obtido (Canas e Caldeira, 2017). A tecnologia de vinificação mais usual e recomendada é a de bica aberta (Belchior *et al.*, 2015).

O processo de destilação pode ser realizado de duas formas distintas: método descontínuo ou método contínuo.

No método descontínuo recorre-se a um alambique, sendo efetuada uma dupla destilação para se obter uma aguardente vínica com título alcoométrico de 70-72% vol. A condução das destilações, com maior ou menor fornecimento de energia calorífica, promove destilações mais ou menos lentas, que terão impacto na qualidade do produto final; destilações mais lentas estão associadas a aguardentes mais aromáticas (Belchior *et al.*, 2015).

O método contínuo é realizado em coluna de destilação, constituída por um conjunto de pratos. As aguardentes produzidas são menos aromáticas do que as produzidas pelo sistema anteriormente referido, no entanto igualmente aptas para o processo de envelhecimento e obtenção de um produto final de qualidade (Belchior *et al.*, 2015).

O destilado possui uma composição química relativamente simples: elevado título alcoométrico, rico em compostos voláteis e não apresenta compostos fenólicos à exceção de fenóis voláteis (Belchior *et al.*, 2015).

II.2.2. Envelhecimento da aguardente

Durante o envelhecimento ocorrem vários fenómenos físico-químicos, incluindo a extração direta dos constituintes da madeira, a sua decomposição e posterior libertação para o meio líquido, reações químicas entre todos os compostos envolvidos (da madeira e do destilado) e concentração dos mesmos pela evaporação dos compostos mais voláteis. Estes fenómenos

são determinantes das características físico-químicas e sensoriais adquiridas pela aguardente ao longo do envelhecimento.

II.2.2.1. Fenómenos mais relevantes

Extração dos compostos da madeira pela aguardente

A extração dos compostos é mais acentuada no primeiro ano de envelhecimento, devido ao elevado gradiente de concentração entre a madeira e o meio líquido, e tende a estabilizar ao longo do tempo de estágio, devido ao esgotamento da madeira, à exceção dos ésteres cuja taxa de aumento se mantém sensivelmente constante. A extensão da extração e a forma como evolui dependem bastante das condições de envelhecimento (Canas, 2003).

Vários autores afirmam que os fenómenos mais relevantes para a qualidade e diferenciação das aguardentes são os que envolvem a transferência, e subsequente transformação, dos derivados da lenhina (Caldeira, 2004; Canas 2003; Belchior *et al.*, 2015) e dos taninos (Canas *et al.*, 2008; Fernandes *et al.*, 2022) da madeira para a aguardente.

O teor de compostos da aguardente, sobretudo não voláteis, aumenta com o aumento da temperatura da cave, em consequência da aceleração das reações químicas e da maior evaporação (Belchior *et al.*, 2015).

Fenómenos de oxidação e degradação

Para além da extração dos compostos fenólicos numa primeira fase do envelhecimento, existem reações de oxidação que contribuem para esta mesma extração e que ocorrem ao longo do processo de envelhecimento (Canas *et al.*, 2019). O oxigénio vai-se difundido através da madeira e das juntas das aduelas de forma gradual ao longo do tempo, sujeito a um decréscimo na taxa de difusão à medida que as fibras da madeira ficam mais hidratadas (del Álamo-Sanza e Nevares, 2014).

O oxigénio dissolvido na aguardente conduz à formação de peróxidos e oxidantes intermédios e tem como possíveis catalisadores de reações de oxidação o cobre e o ferro (Avakians, 1992; Canas *et al.*, 2020). A solubilidade do oxigénio na aguardente depende do título alcoométrico, da temperatura e do extrato seco (Mourgues *et al.*, 1973). Com o aumento da temperatura e de teor de compostos extraíveis da madeira, o consumo é mais elevado em virtude da aceleração das reações de oxidação e da maior proporção de substratos (Mourgues *et al.*, 1973).

O processo oxidativo é fundamental para o desenvolvimento das características de cor, aroma e sabor (Canas *et al.*, 2019, 2021; Granja-Soares *et al.*, 2020; Caldeira *et al.*, 2021). De

notar que passados 3-5 anos de envelhecimento, todo o volume de destilado está sujeito a oxidação (Canas, 2003).

Da oxidação do etanol resultam o acetaldeído, ácido acético e acetato de etilo. O acetato de etilo representa mais de 80% dos ésteres presentes na aguardente e o ácido acético é o principal ácido. A composição em ácidos é de extrema importância para o desenrolar dos fenômenos característicos do envelhecimento, tal como a transformação da lenhina e dos seus derivados (Canas *et al.*, 2015).

Para além dos compostos derivados da lenhina que se encontram disponíveis na madeira por via da queima, a fragmentação da mesma por hidroalcoólise (Puech *et al.*, 1998) pode contribuir para a fração fenólica da aguardente ao longo do envelhecimento (Figura 6).

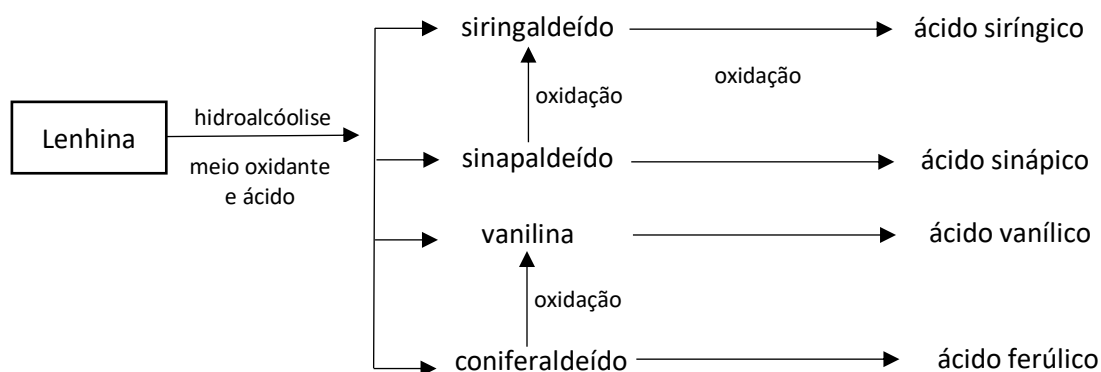


Figura 6- Mecanismo de degradação da lenhina e compostos derivados (adaptado de Puech *et al.*, 1998)

Cerca de 41-66% dos taninos presentes na madeira são extraídos pela aguardente juntamente com alguns polissacáridos. A extração e consequente hidrólise resulta em ácido elágico e alguns açúcares (Canas, 2017).

Canas (2003) afirma que a evolução manifestada pelos taninos se traduz no amaciamento da aguardente ao longo do envelhecimento. Os açúcares constituem um importante grupo de compostos da aguardente, sendo sobretudo provenientes das hemiceluloses, que são facilmente hidrolisáveis em meio ácido.

As hemiceluloses originam ainda, por hidrólise, os ácidos D-glucurónico e D-galacturónico e, por oxidação, hidroximetilfurfural (Deibner *et al.* 1976 e Nykanen *et al.* 1984). Este derivado furânico pode reagir com aminoácidos e açúcares provocando acastanhamento, e pode ainda sofrer polimerização e rearranjo, na presença ou ausência de oxigénio (Jeuring e Kupper 1980; Bierman *et al.* 1987; Es-Safi *et al.* 2002).

Fenómeno de evaporação

A evaporação da água e do etanol através da estrutura porosa da madeira, das juntas entre a aduelas e do batoque da barrica, em conjunto com a impregnação da aguardente pela madeira, promovem a concentração dos compostos. O processo de evaporação e impregnação é mais intenso nas primeiras semanas de estágio e depende de vários fatores, tais como a temperatura e humidade da cave, dimensão, grau de utilização das barricas e a sua disposição na cave (Belchior *et al.*, 2015). Sabe-se que o aumento da temperatura e da velocidade de circulação de ar favorece a evaporação da aguardente na superfície externa da vasilha. As práticas realizadas durante o envelhecimento, tal como o atesto das barricas com aguardente e o adelgaçamento (adição de água para diminuição gradual do teor alcoólico) influenciam a taxa de evaporação (Canas, 2017).

É sabido que as diferenças de temperatura têm uma grande influência na qualidade do produto final sendo que grandes amplitudes térmicas promovem uma evaporação mais acentuada da aguardente contribuindo para uma forte extração e concentração dos compostos extraíveis da madeira e maior evaporação dos compostos mais voláteis. Deste modo, o processo de envelhecimento é acelerado, obtendo-se aguardentes mais marcadas pela madeira, com maior adstringência, menor fineza, menor equilíbrio e macieza (Belchior *et al.*, 2015).

As caves devem caracterizar-se por uma reduzida amplitude térmica e elevada humidade relativa de modo a obter um produto de excelente qualidade (Belchior *et al.*, 2015).

Influência do estágio anterior-fenómenos de adsorção e desorção

As tanoarias focam-se principalmente em produzir barricas para envelhecimento de vinho e destilados, visto que são os principais produtos que estagiam em barricas novas (Coelho, 2020).

Após sucessivas utilizações da barrica, sobretudo com vinho, os poros da madeira ficam obstruídos devido à precipitação de vários compostos, reduzindo trocas gasosas com o meio envolvente e os fenómenos de adsorção entre o vinho e a madeira. Quando as barricas se encontram esgotadas de compostos extraíveis podem ser descartadas, usadas novamente ou ser sujeitas a uma requeima (Coelho, 2020).

Vários estudos foram realizados para estudar a adsorção dos compostos voláteis do vinho pela madeira. Ramirez *et al.* (2001) demonstraram que a concentração em álcoois terpénicos, ésteres, aldeídos e norisoprenóides no vinho diminui, principalmente o linalol e o octanoato de etilo, quando em contacto com a madeira. Este fenómeno foi descrito como seletivo e não depende na solubilidade dos compostos, mas sim na composição em ácidos e bases e características polares das moléculas (Coelho, 2020). Com efeito, ao estudar os

fenómenos de adsorção do vinho pela madeira, Coelho (2020) verificou que os compostos presentes em maior concentração nas fibras da madeira são os que se encontram em quantidades superiores no vinho. No entanto, a concentração dos compostos voláteis retidos pela madeira não é proporcional à concentração dos compostos no vinho, indicando que existe seletividade no fenómeno de adsorção/desorção.

Coelho *et al.* (2019) estudaram a migração dos compostos voláteis de vinho fortificado adsorvidos pela madeira para uma solução hidroalcoólica. Os ésteres (acetato de isoamilo, hexanoato de etilo, lactato de etilo, succinato dietilo e malato de dietilo), alcoóis (2-feniletanol e 3-metil-1-butanol) e ácidos (ácido octanóico) foram encontrados em solução mostrando que a madeira pode ser um vetor de transferência de compostos voláteis de uma matriz para outra.

A concentração de etanol da solução hidroalcoólica a estagiar está intimamente relacionada com a concentração de compostos voláteis extraídos, havendo uma relação positiva entre a concentração de etanol e a extração de ésteres e álcoois (Coelho, 2020). Relativamente aos aldeídos e compostos fenólicos, a subida de temperatura também potencia a adsorção destes compostos. O autor verificou que a extração dos compostos voláteis não depende do pH da solução.

II.2.2.2. Características físico-químicas e sensoriais adquiridas pela aguardente vínica durante o envelhecimento

Influência do envelhecimento na composição volátil e não-volátil de aguardente envelhecida e respetivas características organoléticas

Durante o envelhecimento da aguardente em barricas usadas várias reações acontecem.

A composição química das aguardentes vínicas envelhecidas, tanto em compostos voláteis como não voláteis, tem sido alvo de diversos estudos. O Quadro 1 apresenta um resumo dos resultados obtidos (Canas, 2017).

Quadro 1-Concentrações dos principais compostos fenólicos encontrados em aguardentes vínicas envelhecidas (adaptado de Canas 2017)

Família	Composto fenólico	Intervalo de concentração *	Porcentagem
Aldeídos fenólicos	Sinapaldeído	0,05-42,31	15,3%
	Siringaldeído	0,20-34,20	
	Vanilina	0,10-18,40	
	Coniferaldeído	0,05-12,94	
Ácidos fenólicos	Ácido gálgico	1,00-168,67	70,1%
	Ácido elágico	3,90-104,00	
	Ácido siríngico	0,40-17,18	
	Ácido vanílico	0,20-10,95	
	Ácido ferúlico	0,05-9,94	
	Ácido protocatecuico	0,12-2,27	
	Ácido cumárico	0,02-1,20	
Cumarinas	Escopoletina	6,00-301,10	0,1%
	Umbeliferona	0,11-7,00	
Lenhanas	Lioneresinol	3,40-17,50	11,8%
Fenil cetonas	Acetovanilona	0,51-6,21	2,7%

*concentração em mg/L, exceto cumarinas ($\mu\text{g/L}$)

Os ácidos gálgico e elágico são os ácidos em maior concentração juntamente com os sinapaldeído e siringaldeído. Canas (2017) defende que estes compostos se apresentam em concentrações superiores visto serem mais resistentes ao tratamento térmico à exceção do ácido gálgico. A autora refere, com base nos trabalhos de Sarni *et al.* (1990); Jordão *et al.* (2007); Matricardi *et al.* (1999); Doussot *et al.* (2002) e Chira *et al.* (2013) que são encontradas concentrações muito baixas de taninos gálgicos e elágicos devido à possível degradação térmica aquando do tratamento térmico ou posterior degradação oxidativa ou hidrólise aquando do envelhecimento.

Os compostos presentes em maior quantidade são os ácidos e aldeídos fenólicos e lenhanas, no entanto as suas concentrações são altamente dependentes do tratamento térmico e do tempo de envelhecimento (Canas, 2017).

Ao realizar um estudo em que se envelheceu aguardente vínica em barricas de diferentes madeiras de capacidade de 250 litros por um período de 4 anos obteve-se os seguintes resultados (Quadro 2) (Canas, 2017).

Quadro 2- Concentrações dos principais compostos fenólicos encontrados em aguardentes vinicas envelhecidas em barricas de Carvalho Francês da região de Limousin (*Q. robur*) e de Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) (adaptado de Canas 2017)

Família	Composto fenólico	Carvalho Francês Limousin (<i>Q. robur</i>)	Carvalho Português (<i>Q. pyrenaica</i>)
Ácidos fenólicos	Ácido elágico	49,38	81,16
	Ácido gálico	11,52	37,80
	Ácido vanílico	2,62	2,96
	Ácido siríngico	4,09	5,03
	Ácido ferúlico	3,03	6,06
Aldeídos fenólicos	Vanilina	6,33	6,41
	Siringaldeído	15,02	14,94
	Coniferaldeído	9,12	8,75
	Sinapaldeído	16,76	19,65
Cumarinas	Umbeliferona	0,95	0,98
	Escopoletina	37,12	10,33
Outros	Compostos de massa molecular baixa	144,03	224,0

*concentração em mg/L em álcool puro, exceto cumarinas (µg/L).

Através do quadro acima apresentado é possível observar que aguardentes envelhecidas em Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) são mais ricas em compostos fenólicos quando em comparação com as envelhecidas em Carvalho Francês Limousin (*Q. robur*). O mesmo estudo concluiu que esta particularidade da composição química se refletiu nas características cromáticas, sendo que a aguardente envelhecida em Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) apresentou maior intensidade e saturação da cor. Na análise sensorial, as mesmas aguardentes foram descritas com cor topázio e dourado enquanto as restantes aguardentes envelhecidas noutras espécies de carvalho foram descritas com cor dourada, amarelo palha e verde-amarelado. Caldeira *et al.* (2006) afirmam que as madeiras portuguesas conferiram maior intensidade nos aromas de especiarias, queimado, frutos secos, adstringência, corpo, complexidade, bem como no aroma retronasal e maior persistência quando comparadas com aguardentes envelhecidas em carvalho francês Allier (*Q. petraea*) e carvalho americano (*Q. alba*).

Relativamente à influência do tipo de queima, vários estudos têm sido conduzidos nos últimos anos, mostrando que a concentração dos compostos fenólicos é potenciada pelo tratamento térmico, mas na queima forte alguns dos compostos são degradados, como é o caso do ácido gálico, coniferaldeído e sinapaldeído (Canas, 2017). Ainda relativamente ao estudo

mencionado acima, a autora apresenta as concentrações dos compostos fenólicos nas aguardentes envelhecidas em diferentes modalidades de queima (Quadro 3).

Quadro 3- Concentrações dos principais compostos fenólicos encontrados em aguardentes vinicas envelhecidas em madeiras sujeitas aos vários tratamentos térmicos (adaptado de Canas 2017)

Família	Composto fenólico	Queima leve	Queima média	Queima forte
Ácidos fenólicos	Ácido elágico	38,85	57,69	87,36
	Ácido gálgico	42,27	55,44	54,22
	Ácido vanílico	2,05	3,20	4,48
	Ácido siríngico	5,08	6,00	8,64
	Ácido ferúlico	4,30	4,49	5,00
Aldeídos fenólicos	Vanilina	2,94	6,43	10,07
	Siringaldeído	4,31	13,00	26,28
	Coniferaldeído	3,25	8,64	13,55
	Sinapaldeído	3,99	14,49	30,60
Cumarinas	Umbeliferona	0,47	0,92	1,64
	Escopoletina	37,36	39,42	36,58
Outros	Substâncias de peso molecular baixo	117,82	197,10	295,08

*concentração em mg/L em álcool puro exceto as cumarinas que estão em µg/L

A concentração dos compostos fenólicos aumentou com o nível de queima. Os ácidos gálgico e elágico continuam a ser os compostos maioritários resultando da hidrólise dos taninos gálgico e elágico. As concentrações de sinapaldeído e coniferaldeído aumentaram com a queima forte. Canas (2017) defende que as diferenças observadas relativamente à degradação da lenhina se devem a protocolos de tratamento térmico diferentes.

Para além da formação e acumulação de compostos na madeira por via do tratamento térmico, a degradação térmica dos polímeros constituintes da parede celular origina uma maior permeabilidade e conseqüente aumento da acessibilidade da aguardente aos sítios de extração, contribuindo também para o aumento de concentração dos compostos extraídos pela aguardente (Acuña *et al.*, 2014).

O tratamento térmico mais intenso promove características cromáticas associadas a maior envelhecimento (Caldeira *et al.*, 2006). Os descritores de cor associados à queima ligeira foram amarelo palha e amarelo esverdeado enquanto na queima média e forte foram o dourado e topázio. Aguardentes envelhecidas em barricas de queima forte foram descritas com aroma mais intenso a baunilha, explicado pela maior concentração de vanilina, madeira, especiarias,

frutos secos, adstringência, corpo, complexidade, aroma retronasal e persistência (Caldeira *et al.*, 2006).

Caldeira *et al.* (2016) examinaram a cinética dos compostos odorantes em aguardentes envelhecidas em barricas de madeira pelo período de dois anos (Quadro 4):

Quadro 4- Principais compostos odorantes encontrados em aguardentes v\u00ednicas envelhecidas, respectivos descritores e limites de detec\u00e7\u00e3o odorante (adaptado de Caldeira et al. 2016)

Fam\u00edlia	Composto odorante	Descritor	Limite de detec\u00e7\u00e3o odorante * (mg/L)
\u00c1lcoois Superiores	Isobutanol	fumo, herb\u00e1ceo	49; 75
	2+3-metil-1-butanol	mal-cheiroso	7; 30
	<i>trans</i> -2-Hexen-1-ol	couve, floral	0,02; 0,5
Terp\u00e9nicos	Linalol	floral, violetas	0,025
\u00c1lcool Benz\u00eanico	2-feniletanol	rosa, floral	7,5; 10
\u00c1cidos	\u00c1cido butano\u00edco	manteiga, queijo	4; 10
	\u00c1cido isoval\u00e9rico	mal-cheiroso, queijo	0,033
	\u00c1cido hexano\u00edco	fumo, floral, farm\u00e1cia	3; 8
	\u00c1cido dodecan\u00f3ico	sab\u00e3o	7,2
\u00c9steres	Acetato de isobutilo	doce, diluente	3,4
	Butirato de etilo	frutado	0,02
	Acetato de isoamilo	frutado, banana	0,03
	Hexanoato de etilo	frutado, floral	0,005
	Octanoato de etilo	frutado, floral	0,002; 0,26
	Malato dietilo	doce, algod\u00e3o doce	-
\u00c1cidos	\u00c1cido ac\u00e9tico	vinagre	26
Alde\u00eddos fur\u00e2nicos	Furfural	p\u00e3o fresco, fumo, am\u00eandoa	5,8
	5-hidroxiacetilfurfural	tabaco, frito	16
	Hidroxiacetilfurfural	caramelo, frito	-
Lactonas	<i>trans</i> - β -metil- γ -octalactona	doce, floral	0,79
	<i>cis</i> - β -metil- γ -octalactona	c\u00f3co, doce	0,067
Fen\u00f3is vol\u00e1teis	Guaiacol	fumo, medicinal	0,0092
	4-metil-guaiacol	fumo, madeira queimada	0,23
	Eugenol	floral, cravinho	0,007
	Siringol	queimado, fumo, madeira queimada	0,58
	4-metilsiringol	fumo, queimado, floral	-
	4-alil-siringol	floral, c\u00e1rneo	3
Alde\u00eddos fen\u00f3licos	Vanilina	baunilha	0,022
Fenil cetona	Acetovanilona	baunilha	15

*limitares de detec\u00e7\u00e3o diferentes encontrados por v\u00e1rios autores.

A concentração dos compostos odorantes provenientes apenas do destilado, nomeadamente os álcoois, ácidos e ésteres, originários das uvas e metabolismo das leveduras, variou ao longo dos dois anos de envelhecimento. O trabalho de Caldeira *et al.* (2016) mostrou que a concentração em ácidos (ácido butanóico, isovalérico, hexanóico e dodecanóico) e álcoois (isobutanol, 2+3-metil-1-butanol, *trans*-2-Hexen-1-ol, linalol, 2-feniletanol) tendeu a diminuir enquanto a concentração de alguns ésteres (malato dietilo e octanoato de etilo) tendeu a aumentar e a de outros não se alterou (acetato de isobutilo, butirato de etilo, acetato de isoamilo e hexanoato de etilo). Os autores atribuem o aumento das concentrações à evaporação do álcool, e a variação ocorrida na concentração destes compostos às diversas reações que vão ocorrendo, nomeadamente oxidação de ácidos e álcoois, acetalização, esterificação catalisada por ácidos e hidrólise dos ésteres.

A cinética de extração dos compostos odorantes provenientes da madeira, nomeadamente ácido acético, aldeídos furânicos, fenóis voláteis, vanilina, acetovanilona e *cis-trans*- β -metil- γ -octalactona, segue uma curva hiperbólica em que a taxa de extração é máxima no início do período de envelhecimento tornando-se estável nos meses seguintes. O estudo permitiu ainda concluir que a vanilina, acetovanilona, guaiacol, eugenol, 4-metilguaiacol e *trans*- β -metil- γ -octalactona para além de serem extraídos pela madeira também se formam no decurso do estágio.

Adicionalmente, Caldeira *et al.* (2016) concluíram que o envelhecimento em barricas de madeira promove maior concentração de ácido acético, 5-metilfurfural, eugenol, ácido acético, *cis*- β -metil- γ -octalactona e hidroximetilfurfural enquanto as aguardentes envelhecidas pelo método alternativo (em tanques de inox na presença de estacas de madeira) são mais ricas em fenóis voláteis, nomeadamente 4-metilsiringil, siringol, guaiacol e 4-metilguaiacol, e acetovanilona.

Caldeira *et al.* (2006) demonstraram que aguardentes de qualidade estão relacionadas fortemente com os descritores complexidade, tostado, madeira, baunilha, aroma netronasal, corpo, persistência, especiarias, frutos secos, fumo, adstringência e untuosidade e que os mesmos estão intimamente relacionados com o tempo de estágio.

É do conhecimento geral que o uso de barricas de madeira é uma tecnologia dispendiosa, que explora de forma intensiva um recurso natural, a madeira, e que necessita de uma área extensa de envelhecimento nas adegas. De modo a procurar uma tecnologia de envelhecimento mais sustentável a nível ambiental tem vindo a ser desenvolvido um método alternativo que consiste no envelhecimento de aguardente em tanques de aço inoxidável com adição de aduelas de madeira.

Vários estudos têm sido realizados de modo a estudar o impacto dos vários tipos de madeira, queima, tempo de estágio e micro-oxigenação no envelhecimento das aguardentes e a sua qualidade relativamente à tecnologia tradicional. As aguardentes envelhecidas através do método alternativo mostraram ter maior extrato seco, mais fenóis totais, maior concentração de compostos de massa molecular baixa, sendo a taxa de envelhecimento acelerada; predominam as cores topázio e esverdeado e aromas de tostado e café. O método alternativo beneficia do uso de micro-oxigenação potenciando o aceleração do envelhecimento (Canas *et al.*, 2019). A qualidade do produto final não é comprometida (Canas *et al.*, 2016; Caldeira *et al.*, 2010; Caldeira *et al.*, 2021; Canas *et al.*, 2022).

II.3. Vinho Generoso de Carcavelos

O vinho de Carcavelos é um vinho generoso de Denominação de Origem Controlada que remonta desde o século XIV, mas exibiu o seu grande esplendor no século XVIII graças à influência de Sebastião José de Carvalho e Melo - Marquês de Pombal e Conde de Oeiras.

A regularização de todo o processo de produção está de acordo com a Portaria nº 57/2021 de 12 de março. As áreas admitidas para a sua produção correspondem às freguesias de S. Domingos de Rana, Carcavelos, Parede e parte das freguesias de Alcabideche e do Estoril do Concelho de Cascais e às freguesias de Oeiras, São Julião da Barra e Paço de Arcos do concelho de Oeiras.

Segundo Carvalho *et al.* (2016), as condições edafo-climáticas da região caracterizam-se por solos mediterrânicos vermelhos de materiais calcários normais, solos calcários normais e barros castanho-avermelhados não calcários. O clima é ameno, de influência marítima, com exposição a sul e ventos dominantes de Norte, o que confere uma proteção contra a proximidade do mar.

As castas autorizadas para produzir o vinho generoso branco são Galego Dourado, Arinto e Ratinho, recomendadas numa proporção de 75%, e as castas autorizadas são Rabo de Ovelha e Seara Nova, numa proporção de 25%.

As castas autorizadas para produzir o vinho generoso tinto são Castelão e Preto-Martinho, recomendadas numa proporção de 75%, e a casta autorizada é Trincadeira, numa proporção de 25%.

A tecnologia utilizada no vinho branco é a de bica aberta, onde o mosto é fermentado na ausência das partes sólidas, enquanto a tecnologia do vinho tinto é a de curtimenta, em que o mosto é fermentado na presença das películas e grainhas.

Atualmente a a paragem da fermentação do mosto é efetuada através da adição de aguardente vínica.

A interrupção do processo fermentativo e o ajustamento do título alcoométrico do Vinho de Carcavelos podem ser realizados com aguardente vínica com título alcoométrico volúmico compreendido entre 76 e 78% v/v, ou álcool com título alcoométrico volúmico não inferior a 95% (Carvalho *et al.*, 2016).

Tecnologia de envelhecimento

O Vinho de Carcavelos requiere um estágio obrigatório de dois anos em barrica de madeira e de seis meses em garrafa.

O ensaio experimental foi realizado nas instalações do *Projeto da Vinha e do Vinho Villa Oeiras* da Câmara Municipal de Oeiras. Aquando da aquisição das barricas para envelhecer o vinho, optou-se por madeiras de Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) e de Carvalho Francês Limousin novas (de primeira utilização), com queima média e forte, contrariamente ao que usualmente é escolhido para o envelhecimento de vinhos licorosos, isto é, barricas usadas (Coelho 2020). O Vinho de Carcavelos “Villa Oeiras” é comercializado com um estágio médio mínimo de sete anos.

II.3.1. Composição físico-química

Carvalho *et al.* (2016) apresentam as seguintes análises físico-químicas do Vinho de Carcavelos ao longo do tempo de envelhecimento (*Quadro 5*) independentemente do tipo de madeira usada para o envelhecimento, respetiva queima e dimensão das barricas.

Os autores afirmam que a massa volúmica, a acidez volátil, o pH, o teor de açúcares e o extrato seco tendem a aumentar com o tempo de envelhecimento devido às alterações provocadas pelo estágio em madeira.

Mais recentemente, McCallum *et al.* (2019) estudaram a influência de barricas de madeira de 1^o utilização de Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) e Carvalho Francês Limousin (*Q. robur*) e intensidade de queima diferentes (média e forte) na composição físico-química de Vinho Generoso de Carcavelos com oito anos de envelhecimento. Foram analisados os seguintes parâmetros: pH, dióxido de enxofre total, densidade, título alcoométrico volúmico, acidez total, acidez volátil, açúcares redutores, extrato seco, fenóis totais, flavonóides e não-flavonóides

totais e intensidade de cor. Os autores observaram que o vinho estagiado em madeira de Carvalho Português apresentava maior teor de fenóis totais, flavonóides e não flavonóides totais comparativamente ao vinho estagiado em Carvalho Francês Limousin. A intensidade de queima mostrou não ter influência no teor de fenóis totais considerando o mesmo tipo de madeira, enquanto a queima forte contribuiu para um aumento de flavonóides e diminuição de não flavonóides. A intensidade de cor não foi influenciada pela espécie botânica e intensidade de queima, bem como não foram encontradas diferenças significativas no pH, acidez total, acidez volátil, título alcoométrico e extrato seco.

Quadro 5-Análises físico-químicas do Vinho Generoso de Carcavelos ao longo do tempo de envelhecimento (adaptado de Carvalho et al. (2016))

	0 anos	0 a 4 anos	4 a 8 anos	8 a 16 anos
Massa volúmica (g/cm ³)	1,0312	1,0374	1,0341	1,0413
Tit. Alc. Volúmico Adquirido (% v/v)	17,5	17	17,5	17,1
Acidez Total (g/L ác.Tart.)	5,36	4,68	4,94	4,78
Acidez Volátil (g/L ác. Acét.)	0,3	0,52	0,58	0,65
pH	3,28	3,38	3,36	3,44
Açúcares Redutores (g/L)	105,41	142,45	126,35	148,4
Extrato seco (g/L)	128,63	155,3	163,17	169,53

I.3.2. Características organoléticas

Carvalho *et al.* (2016) realizaram uma análise sensorial a Vinho de Carcavelos produzido no ano 2004 e com envelhecimento em barricas de madeira de Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) e Carvalho Francês Limousin, de queima média, durante três anos. Os resultados da análise encontram-se no Quadro 6.

Quadro 6- Resultados da análise sensorial dos vinhos de Carcavelos da Quinta do Marquês produzidos em 2004, com três anos de envelhecimento em diferentes madeiras (adaptado de Carvalho et al., 2010)

	Carvalho Francês (<i>Q. robur</i>) Limousin	Carvalho Português (<i>Q. pyrenaica</i>)
Cor	Dourado Carregado	Dourado Carregado
Aroma	Notas de frutos secos, mel, ligeira madeira, especiarias, torrado e baunilha. Aroma com alguma evolução e complexidade.	Notas de madeira verde, herbáceo, fumo, especiarias, frutos secos, mel e baunilha. Os aromas sobrepõem-se ao vinho.
Sabor	Doce, macio, com algum corpo e persistência, apresentando uma boa estrutura de boca e alguma complexidade.	Doce, aroma de boca a madeira nova, com notas de fumo e de herbáceo.

III. Material e Métodos

III.1. Ensaio Experimental

O ensaio experimental foi constituído por 12 barricas acondicionadas na mesma sala de envelhecimento, sujeitas às mesmas condições de humidade e temperatura, e que na 1ª utilização envelheceram Vinho de Carcavelos do mesmo lote do ano de 2007 (Figura 7). Foi, portanto, baseado num delineamento experimental com dois fatores (espécie botânica, com dois níveis; intensidade de queima, com dois níveis) e três repetições.

Após o envelhecimento do Vinho Generoso, foram realizadas lavagens com água para retirar o restante vinho das barricas e as mesmas foram atestadas com aguardente vínica (no dia 29 de Abril de 2019).

O ensaio decorreu num período de dois anos, tendo sido recolhidas amostras ao fim de 12 meses e de 24 meses.

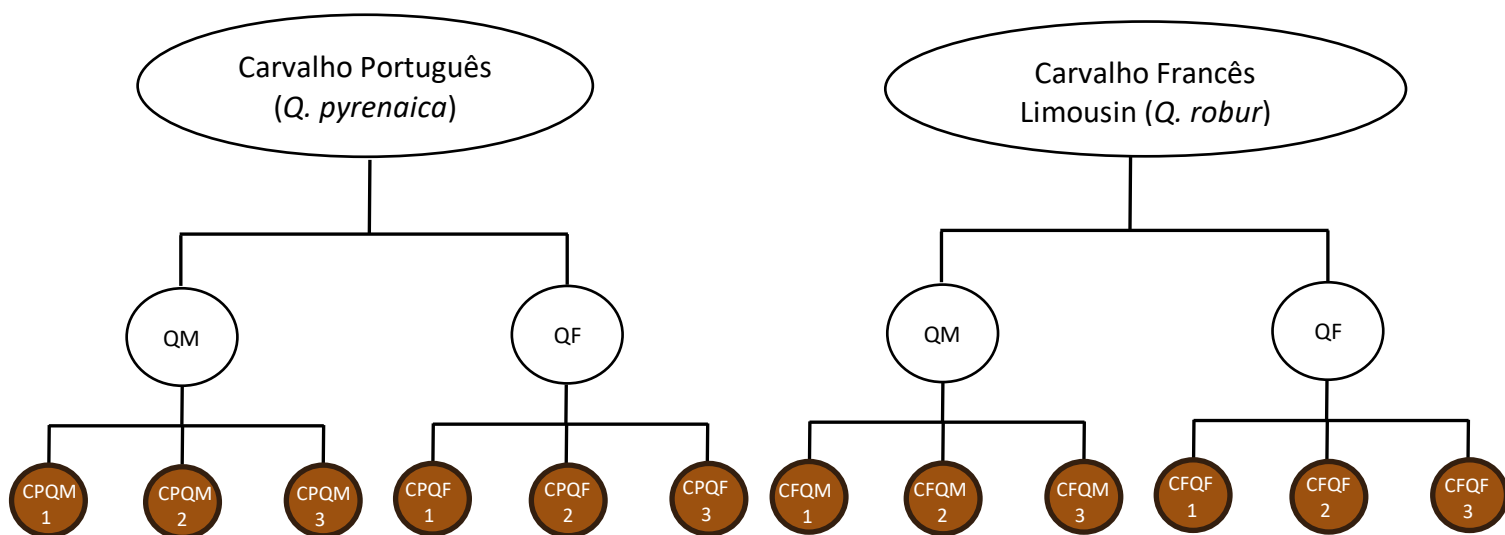


Figura 7- Representação do ensaio Experimental.

CFQF = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Forte; CFQM = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Média; CPQF = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Forte; CPQM = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Média.

III.1.1. Vinho Generoso de Carcavelos

O vinho utilizado foi vinificado sob a tecnologia considerada para DOC Carcavelos na Adega Casal da Manteiga. É resultado da combinação das castas Galego Dourado, Arinto e Ratinho, e foi colocado nas barricas no ano de 2009 (McCallum *et al.*, 2019).

III.1.2. Barricas de madeira

As barricas deste ensaio serviram, na 1ª utilização, para o envelhecimento de Vinho generoso Carcavelos por um período de 10 anos. Foram fabricadas pela tanoaria J.M. Gonçalves (Palaçoulo, Portugal).

As madeiras empregues foram Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) e Carvalho Francês Limousin (*Q. robur*), queimada segundo as intensidades média (10-15 minutos, com uma temperatura média superior a 150 °C) e forte (20-25 minutos, com uma temperatura média superior 200 °C) (McCallum *et al.*, 2019).

III.1.3. Aguardente vínica

A aguardente vínica (destilado vínico) colocada nas barricas foi produzida pela empresa Destildouro e apresentava um título alcoométrico de 77,30% (v/v).

O boletim de análise pode ser consultado no Anexo 1.

III.1.4. Localização do ensaio experimental

O ensaio experimental localizou-se na zona de envelhecimento da Adega Casal da Manteiga, pertencente à Câmara Municipal de Oeiras.

III.2. Análises físico-químicas gerais

Alguns dos métodos de análise utilizados são os estabelecidos pela Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV, 2019): título alcoométrico volúmico, pH, acidez total, acidez fixa, acidez volátil, extrato seco, intensidade da cor e características cromáticas.

Foram também determinados os fenóis totais, flavonóides e não-flavonóides totais, bem como os compostos fenólicos por HPLC e os compostos voláteis por GC-FID.

Todas as análises foram realizadas em duplicado.

III.2.1. Título Alcoométrico volúmico

As amostras foram previamente diluídas para um balão volumétrico de 250 mL usando 100 mL de amostra e perfazendo o volume com água destilada. Procedeu-se à destilação da amostra no equipamento VAPODEST (Gerhardt Analytical Systems), que foi posteriormente diluída para o volume de 250 mL. O título alcoométrico volúmico foi determinado com o auxílio de um alcoómetro. O valor observado foi multiplicado por 2,5. O procedimento descrito segue o método OIV-MA-BS-02.

III.2.2. pH

As determinações foram realizadas através de um potenciómetro (Thermo Scientific Orion Star A 211).

III.2.3. Acidez titulável

A acidez titulável foi analisada através de uma titulação ácido-base, tendo como titulante uma solução de hidróxido de sódio a 0,05M. A metodologia utilizada foi a descrita no método OIV-MA-BS-12, por potenciometria, recorrendo a um potenciómetro (Thermo Scientific Orion Star A 211).

III.2.4. Extrato seco

O extrato seco foi determinado por gravimetria, segundo o método OIV-MA-BS-09.

III.2.5. Acidez volátil

A acidez volátil foi calculada através da diferença entre a acidez total e a acidez fixa. A acidez fixa foi determinada através da dissolução do resíduo seco e posterior titulação segundo o método OIV-MA-BS-12.

III.2.6. Intensidade da cor

De modo a analisar a intensidade de cor das amostras, procedeu-se à leitura espectrofotométrica a 440 nm, segundo Belchior e Carvalho (1983).

III.2.7. Características cromáticas

Os parâmetros a^* , b^* (coordenadas cromáticas) e L^* (luminosidade) foram determinados pelo método CIELab (OIV-MA-BS-27). a^* varia entre a cor verde ($a < 0$) e vermelha ($a > 0$) e b^* varia entre a cor azul ($b < 0$) e amarelo ($b > 0$). L^* varia entre 0% (totalmente opaco) e 100% (totalmente transparente). Foi usado um espectrofotómetro Agilent Technologies Cary 100 UV-Vis (Santa Clara, California, EUA).

III.2.8. Fenóis totais

O índice de fenóis totais foi determinado através da leitura da absorvência a 280 nm. A metodologia utilizada foi a descrita por Ribéreau-Gayon (1970) para vinhos brancos, onde se diluiu 5 mL de amostra em 50 mL de água destilada num balão volumétrico de 50 mL. O índice de fenóis totais foi calculado pela multiplicação do valor de absorvência pelo fator de diluição.

III.2.9. Flavonóides e não-Flavonóides

Para a análise destes parâmetros, as amostras foram adicionadas de ácido clorídrico e formaldeído, e posteriormente colocadas no escuro durante 24 horas. Após centrifugação, procedeu-se à leitura da absorvência a 280 nm para determinação do índice de fenóis não-flavonóides totais. O método é descrito por Kramling *et. al* (1969) para vinhos brancos. O índice de flavonóides totais foi calculado pela diferença entre os fenóis totais e os fenóis não flavonóides.

As determinações relativas à intensidade da cor, às características cromáticas, ao índice de fenóis totais e aos não-flavonóides totais foram realizadas num espectrofotómetro Agilent Technologies Cary 100 UV-Vis (Santa Clara, California, EUA).

III.3. Identificação e quantificação de ácidos e aldeídos fenólicos e aldeídos furânicos por Cromatografia Líquida de Alta Resolução

Canas *et al.* (2003) desenvolveram e validaram um método de cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) simples e reproduzível que permite separar e quantificar compostos de massa molecular baixa de aguardentes vínicas. São analisados ácidos fenólicos, aldeídos fenólicos e aldeídos furânicos. O método caracteriza-se por ser bastante preciso, sensível, seletivo e específico.

Os ácidos fenólicos de maior relevância são o gálgico, vanílico, siríngico, ferúlico e elágico; do grupo dos aldeídos fenólicos destacam-se a vanilina, siringaldeído, coniferaldeído e sinapaldeído; e dos aldeídos furânicos, o furfural, 5-hidroximetilfurfural e 5-metilfurfural.

A separação dos diferentes compostos é feita numa coluna RP18 e, portanto, com base na sua polaridade, sendo primeiramente detetados os mais polares e, no final da corrida cromatográfica, os mais apolares.

Os compostos são detetados no comprimento de onda de máxima absorção, sendo identificados/quantificados a 280 nm os ácidos fenólicos e os aldeídos furânicos e a 320 nm os aldeídos fenólicos.

A identificação dos compostos baseia-se na comparação do tempo de retenção relativo (tempo de retenção do composto/tempo de retenção do padrão interno) e na comparação os tempos de retenção de padrões externos. No procedimento de validação do método a identificação dos compostos foi baseada em análise com um detetor de diodos (Canas *et al.*, 2003), tendo sido recentemente confirmada por LC-MS (Canas *et al.*, 2020). As concentrações dos compostos são calculadas através de curvas de calibração, efetuadas com padrões externos, que relacionam a área dos picos cromatográficos com a concentração de cada composto analisado.

III.3.1. Equipamento

Foi utilizado um equipamento de cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) Lachrom Merck Hitachi (Darmstadt, Alemanha) composto por uma bomba quaternária L-7100, forno de colunas L-7350, detetor UV-Vis L-7400, injetor automático L-7250 e software HSM D-7000 (Merck, Darmstadt, Alemanha) responsável pelo controlo e aquisição dos dados e análise dos cromatogramas.

III.3.2. Condições cromatográficas

Foi utilizada uma coluna cromatográfica 250 mm x 4 mm ID Lichrospher RP18 (5 µm) (Merck, Darmstadt, Alemanha) a uma temperatura de 40 °C, fluxo de 1 mL/min, volume de injeção de 20 µL, detecção nos comprimentos de onda de 280 e 320 nm, e programa de eluição gradiente com dois solventes. Solvente A composto por água e ácido fórmico (98:2 v/v) e solvente B composto por metanol/ água/ ácido fórmico (70:28:2 v/v/v). O programa de eluição encontra-se descrito no Quadro 7.

Quadro 7- Programa de eluição.

Tempo (min)	Solvente A (%)	Solvente B (%)
0	100	0
3	100	0
25	60	40
43	40	60
55	40	60
60	20	80
65	20	80
75	100	0
95	100	0

III.3.3. Padrão e amostras

Antes de se analisarem as amostras procedeu-se à injeção de uma amostra de padrões externos constituída por ácidos fenólicos, aldeídos fenólicos e aldeídos furânicos.

As amostras de aguardente foram adicionadas de um padrão interno - 4-hidroxibenzaldeído (20 mg/L) - e filtradas em filtros de seringa PTFE 13 mm 0,45 µm (Labfil, ALWSCI Corporation, China). Foram realizadas análises em duplicado.

III.3.4. Solventes

O solvente A do foi preparado com ácido fórmico 98% de pureza (Merck, Darmstadt, Alemanha). O metanol utilizado no solvente B tinha um grau de pureza de 99,9% (Honeywell, Alemanha). Os solventes foram preparados com água ultrapura (condutividade inferior a 0,1 S/cm) produzida no laboratório do INIAV – Dois Portos através do equipamento Arium Comfort (Sartorius, Göttingen, Alemanha).

III.4. Identificação e quantificação de compostos voláteis por Cromatografia Gás-Líquido de Alta Resolução

O método de análise utilizado foi desenvolvido por Caldeira *et al.* (2004) com a atualização descrita em Caldeira *et al.* (2010).

Trata-se de um método pouco seletivo, visto que se pretende analisar os compostos voláteis na sua globalidade. A identificação e quantificação foi realizada somente para os compostos com características odorantes, isto é, compostos voláteis que são relevantes no aroma (Vitória, 2021).

A separação dos compostos baseia-se nas diferentes temperaturas de volatilização dos mesmos e a amostra é injetada em fluxo constante e a uma velocidade linear entre 30-40 cm/s. As temperaturas variam entre 35 e 210 °C.

São adicionados dois padrões internos, o 5-metil-2-hexanol e o 3,4-dimetilfenol, com o objetivo de facilitar a identificação e quantificação dos compostos analisados.

Depois de realizadas as injeções e obtidos os cromatogramas é realizada a comparação destes com cromatogramas dos padrões internos para a identificação dos compostos. As respectivas concentrações são calculadas através de curvas de calibração que relacionam a área relativa dos picos cromatográficos e a concentração de cada composto analisado.

As amostras foram analisadas por GC-FID - Cromatografia Gasosa com Detetor por Ionização de Chama para confirmar a identificação dos compostos.

III.4.1. Preparação das amostras

As amostras de aguardente são previamente diluídas com água ultrapura até se obter um teor alcoólico de 20% (v/v). É adicionado 1,6 mL de padrão interno 5-metil-2-hexanol, 0,5 mL de 3,4-dimetilfenol e diclorometano com grau de pureza de 99,9% (Honeywell, Alemanha)

sucessivamente nos seguintes volumes: 30 mL, 10 mL e 10 mL. A extração líquido-líquido ocorre sob condições de ultrasonificação.

Após a extração, procede-se à desidratação do extrato com sulfato de sódio (Merck, Alemanha) e filtração com lã de vidro (Supelco Analytical, EUA).

A concentração do extrato ocorre em evaporador rotativo à temperatura de 42,5 °C até se obter um volume entre 0,3 e 0,4 mL. Os extratos são armazenados a uma temperatura de -20 °C.

As extrações foram realizadas em duplicado.

III.4.2. Equipamento

A análise dos compostos voláteis foi realizada num cromatógrafo Agilent Technologies 6890N Network GC System Series (Wilmington, DE, EUA), constituído por um detetor de ionização de chama (FID) e uma coluna capilar de polietilenoglicol fundida em sílica (HP-INNOWax, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA, 60 m, 0,32 mm e 0,25 µm de espessura).

O injetor e o detetor foram mantidos à temperatura de 260 °C. Foi utilizado hidrogénio (2,4 mL/min e razão de divisão 1:25) como gás de arraste. O volume injetado variou entre 0,6 e 0,9 µL. O programa de temperatura do forno seguiu a seguinte sequência: 3,5°C/min desde a temperatura de 35 °C (6 min isotérmicos) até 55 °C; 7,5 °C/min dos 55 °C até 130 °C e 5°C/min dos 130 °C até 210 °C e mantida essa temperatura por 30 minutos (Soares, 2019).

Realizaram-se injeções em duplicado de cada extrato.

III.5. Análise sensorial descritiva

A análise sensorial foi realizada pelo Grupo de prova de Aguardentes do INIAV – Dois Portos, constituído por sete provadores (um homem e seis mulheres, com idade compreendida entre 25 e 50 anos), em duas sessões de prova. O grupo de prova foi previamente treinado e selecionado pelo INIAV, de acordo com a metodologia descrita em Caldeira et al. (1999) e a credibilidade foi avaliada conforme descrito em Caldeira et al. (2002). Está de acordo com a Norma ISO 8586:2012.

O método utilizado foi a Análise Descritiva Qualitativa, recorrendo a uma ficha de prova constituída por 33 descritores, cuja intensidade é avaliada numa escala de 0 (correspondente à ausência) a 5 (muito forte). A ficha de prova (Anexo 2), foi apresentada aos provadores na forma

digital, no software Tastel (ABT Informatique, Rouvroy-sur-Marne, França), para o registo dos dados de cada amostra.

As aguardentes foram diluídas previamente para um teor alcoólico de 40 % (v/v), as amostras foram codificadas e apresentadas oito amostras em cada sessão de prova. Foram realizadas duas sessões de prova numa sala com temperatura controlada, sem a interferência de ruído, com bancadas individualizadas de cor branca. Foram colocados 30 mL de aguardente em copos de prova transparentes ISO 3591:1977 e em cada sessão de prova incluiu-se uma amostra em duplicado para despistar quaisquer incongruências por parte dos provadores.

III.6. Tratamento estatístico

Para estudar a influência da espécie botânica, da intensidade de queima da barrica e do tempo de estágio, bem como a interação entre estes fatores, na composição físico-química e nas características sensoriais das aguardentes envelhecidas, procedeu-se a uma análise de variância (ANOVA) de dois e três fatores. Sempre que se detetou diferença significativa entre as médias ($p < 0,05$), foi efetuado o teste de Fisher para comparação das mesmas. O programa de estatística utilizado foi o Statistica versão 7.0 (Statsoft Inc., Tulsa, EUA).

No caso da análise sensorial, calculou-se a média das pontuações dos provadores de cada descritor nas 12 amostras e procedeu-se ao tratamento estatístico. Foi realizada uma análise de variância (ANOVA) e as médias de cada modalidade foram representadas graficamente.

IV. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos após 12 e 24 meses de envelhecimento foram submetidos a análise de variância (ANOVA) de dois (madeira e queima) e, por fim, três (madeira, queima e tempo) fatores com o objetivo de estudar a sua influência na diferenciação das aguardentes envelhecidas.

Os dados obtidos na análise físico-química e na análise sensorial das aguardentes podem ser consultados nos Quadro A 1 e Quadro A 2 (em anexo).

IV.1. Parâmetros físico-químicos gerais

Nas Figura 8, Figura 9 e Figura 10 são apresentados os resultados da ANOVA para os parâmetros físico-químicos gerais das aguardentes envelhecidas.

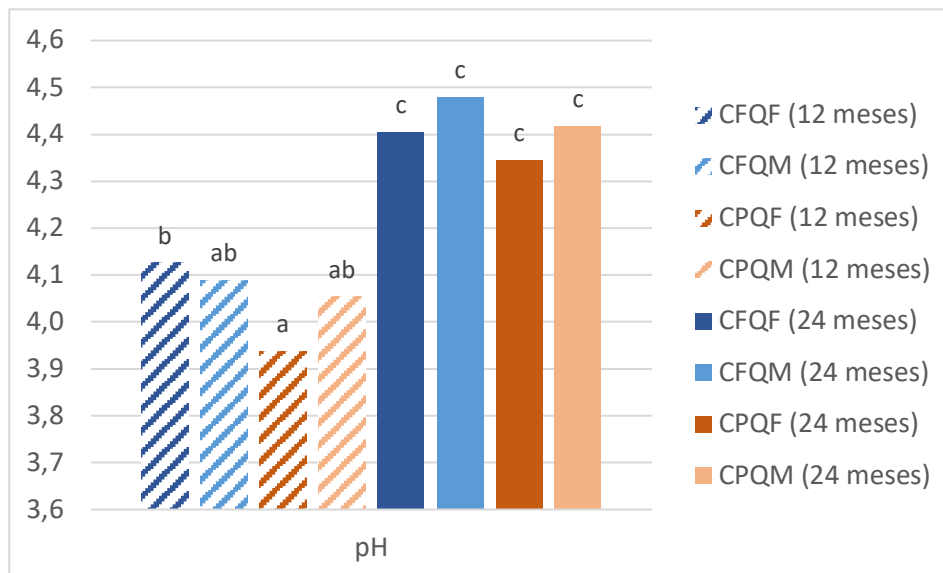


Figura 8- Valores médios de pH das aguardentes das diferentes modalidades ao longo dos dois anos de envelhecimento.

CFQF = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Forte; CFQM = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Média; CPQF = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Forte; CPQM = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Média. Barras assinaladas com letras diferentes indicam valores médios significativamente diferentes ($\rho < 0,05$).

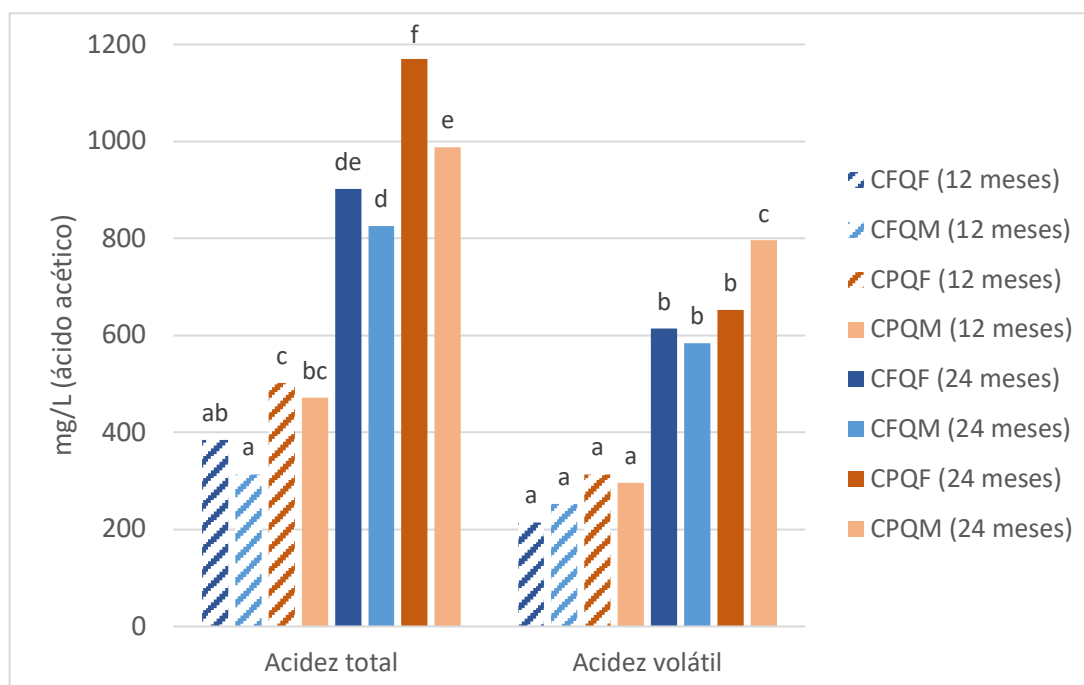


Figura 9- Valores médios da acidez total e acidez volátil das aguardentes das diferentes modalidades ao longo dos dois anos de envelhecimento.

CFQF = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Forte; CFQM = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Média; CPQF = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Forte; CPQM = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Média. Barras assinaladas com letras diferentes indicam valores médios significativamente diferentes ($\rho < 0,05$).

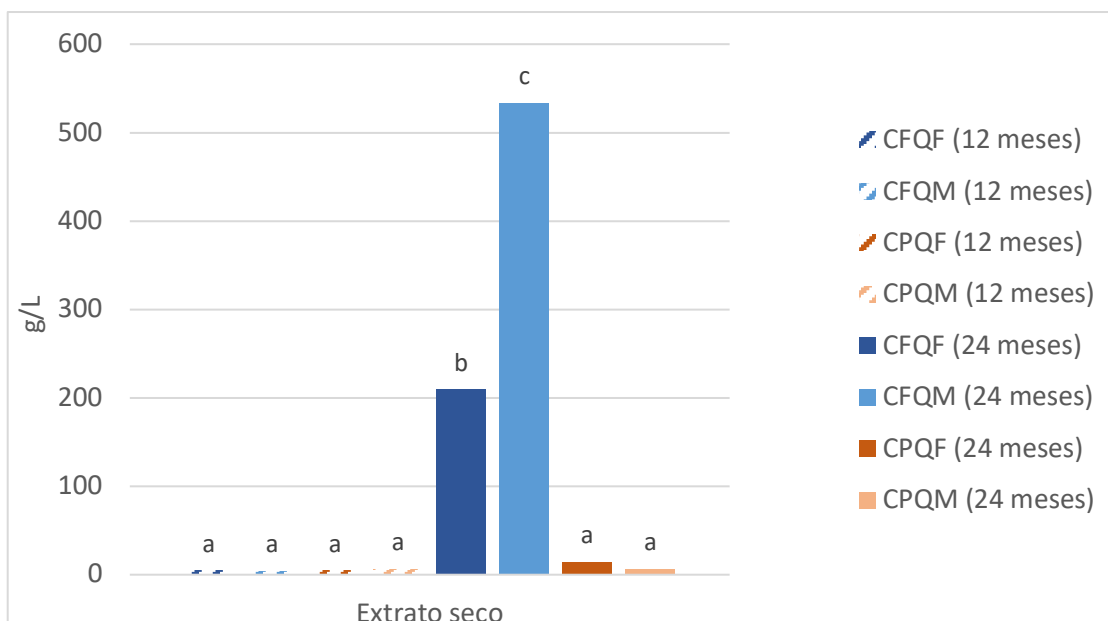


Figura 10- Valores médios para o extrato seco das aguardentes das diferentes modalidades ao longo dos dois anos de envelhecimento.

CFQF = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Forte; CFQM = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Média; CPQF = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Forte; CPQM = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Média. Barras assinaladas com letras diferentes indicam valores médios significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Os valores de pH após 12 meses de envelhecimento são mais díspares, refletindo a influência da madeira e do nível de queima. Após 24 meses de estágio, os valores revelam a inexistência de diferenças significativas entre modalidades, mas são significativamente mais elevados do que aos 12 meses em todas as modalidades.

Independentemente do tempo de estágio, observam-se valores de pH ligeiramente mais elevados nas aguardentes envelhecidas em barricas de Carvalho Francês do que nas envelhecidas em barricas de Carvalho Português.

Relativamente ao nível de queima, a queima média induziu um pH ligeiramente mais elevado do que a queima forte nas aguardentes envelhecidas em Carvalho Português ao fim de 12 e de 24 meses; nas aguardentes envelhecidas em Carvalho Francês, o comportamento nos dois tempos de amostragem é distinto. Pela análise dos valores de acidez total, em que existe um aumento da mesma, os valores de pH deveriam ter diminuído no segundo ano de envelhecimento. Embora possam ter ocorrido falhas na determinação analítica do pH no segundo ano de envelhecimento, a discrepância observada poderá resultar da ocorrência de fenómenos físico-químicos inerentes ao envelhecimento, cujo conhecimento é ainda limitado (Canas, 2017).

Pela análise da Figura 9, verifica-se que os valores de acidez total no segundo ano de envelhecimento são significativamente superiores aos do primeiro ano, independentemente da madeira e do nível de queima. Por outro lado, em qualquer dos tempos de amostragem, as aguardentes envelhecidas em Carvalho Português apresentam concentrações significativamente mais elevadas, bem como as que envelheceram nas modalidades de queima forte. Estes resultados podem ser explicados pela maior riqueza em ácidos, designadamente fenólicos, do Carvalho Português e da sua extração pela aguardente ao longo do tempo de envelhecimento, bem como por processos de degradação que originam ácidos (Belchior et al., 2001; Canas 2017). No respeitante à queima, os resultados obtidos encontram justificação na degradação de vários compostos fenólicos em ácidos, bem como no aumento da concentração de ácido acético por via da degradação das hemiceluloses da madeira promovidos pela queima das barricas, a par da maior acessibilidade da aguardente decorrente das alterações estruturais da madeira sendo estes efeitos mais acentuados na queima forte, à semelhança do que foi constatado por Belchior *et al.* (2001) e por Canas (2017) em aguardentes víquicas envelhecidas em barricas novas.

Relativamente à acidez volátil, aumenta significativamente com o tempo de estágio e que é ligeiramente superior nas aguardentes envelhecidas em Carvalho Português (é apenas significativamente mais elevada ao fim de dois anos de envelhecimento na aguardente resultante das barricas com queima média). Estes resultados são coerentes com os da Figura 20 relativamente à concentração de ácido acético. O aumento da acidez volátil e da concentração de ácido acético poderão estar relacionados com a maior concentração de taninos e ácido gálgico (como adiante se demonstra na Figura 15) na madeira de Carvalho Português que promovem a dissolução do oxigénio na solução hidroalcoólica e conseqüentemente a promoção de reações oxidativas (Vivas e Glories, 1996).

O Quadro 8 resume a análise estatística realizada às aguardentes após 12 e 24 meses de estágio, dando suporte aos efeitos acima referidos e discutidos com base nos três fatores estudados.

Quadro 8- Valores de ρ da análise de variância a dois fatores ANOVA a um nível de significância de 95% às concentrações médias dos físico-químicos após o estágio de 12 e 24 meses

Parâmetro	Efeito Madeira		Efeito queima		Interação madeira e queima	
	12 meses	24 meses	12 meses	24 meses	12 meses	24 meses
pH	n.s	n.s	n.s	0,041	n.s	n.s
Acidez total	0,002	0,001	n.s	0,013	n.s	n.s
Acidez volátil	n.s	0,017	n.s	n.s	n.s	n.s
Extrato seco	0,031	0,001	n.s	0,046	0,028	0,038

n.s = não significativo

Quadro 9-Valores de ρ da análise de variância a três fatores ANOVA a um nível de significância de 95% às concentrações médias dos parâmetros físico-químicos após o estágio de 24 meses

24 meses							
Parâmetro	Efeito tempo	Efeito madeira	Efeito queima	Interação madeira e queima	Interação tempo e madeira	Interação tempo e queima	Interação tempo, madeira e queima
pH	0	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
Acidez total	0	0	0,003	n.s	n.s	n.s	n.s
Acidez volátil	0	0,003	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
Extrato seco	0	0	0,031	0,025	0	0,031	0,024

n.s = não significativo

O extrato seco é o único parâmetro que se observa uma interação entre os três fatores estudados. Poderão ter ocorrido erros metodológicos.

IV.2. Fenóis totais, Flavonóides e Não-Flavonóides e Características cromáticas

A Figura 11 mostra que os valores médios dos fenóis totais, flavonóides totais, não flavonóides totais e da intensidade de cor são superiores nas aguardentes que envelheceram em madeira de Carvalho Português. A intensidade de queima promove um aumento da concentração destes compostos. Os resultados associados à espécie botânica estão em concordância com McCallum *et al.* (2019), que reportaram que o vinho generoso estagiado em madeira de Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) apresentava teores mais elevados de fenóis totais, flavonóides e não flavonóides comparativamente ao vinho estagiado em Carvalho Francês Limousin (*Q. robur*). No segundo ano de envelhecimento observou-se que as

concentrações de fenóis totais e flavonóides aumentaram principalmente nas barricas de Carvalho Português. Contudo, ainda em comparação com o mesmo estudo, os resultados obtidos em função do nível de queima são aparentemente contraditórios, visto que a queima forte não promoveu a diminuição dos não-flavonóides. Atendendo a que, no presente estudo, se recorreu a barricas de 2ª utilização, esta diferença pode encontrar justificação nos fenómenos de adsorção/desorção de compostos do vinho generoso previamente envelhecido nas barricas, tal como reportado por Coelho (2020).

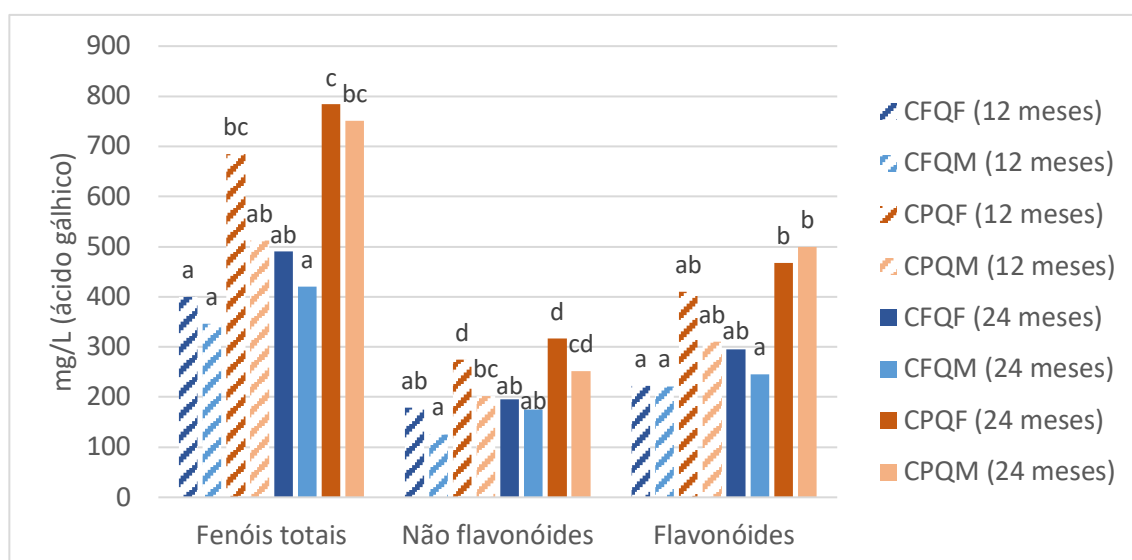


Figura 11- Concentrações médias dos fenóis totais, não-flavonóides e flavonóides das aguardentes das diferentes modalidades longo de dois anos de envelhecimento.

CFQF = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Forte; CFQM = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Média; CPQF = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Forte; CPQM = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Média. Barras assinaladas com letras diferentes indicam valores médios significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Sendo o Carvalho Português a espécie botânica que promove maior enriquecimento da aguardente em compostos fenólicos (relativamente ao Carvalho Francês Limousin) e que, ainda, a intensidade de queima e o tempo de estágio são igualmente fatores que contribuem para o enriquecimento das aguardentes nestes constituintes da madeira, era esperado que as aguardentes apresentassem maior intensidade de cor, o que se confirmou e é demonstrado na Figura 12. Os resultados estão em concordância com os de Canas (2017).

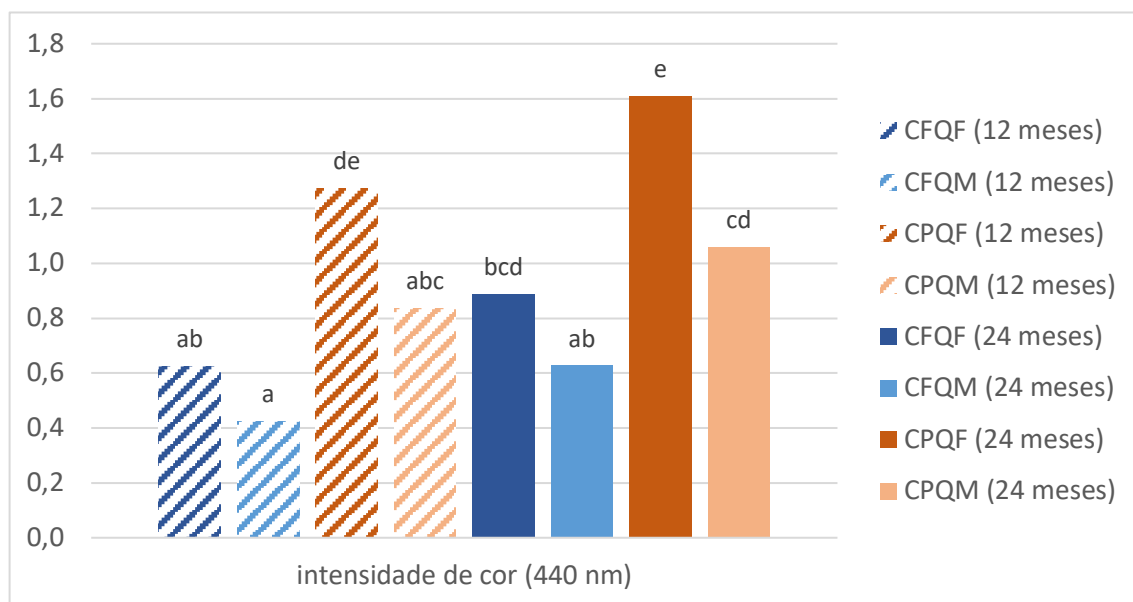


Figura 12-Valores médios da intensidade de cor das aguardentes das diferentes modalidades ao longo de dois anos de envelhecimento

CFQF = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Forte; CFQM = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Média; CPQF = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Forte; CPQM = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Média. Barras assinaladas com letras diferentes indicam valores médios significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Relativamente às características cromáticas (Figuras 12 e 13), após o estágio de 12 meses, as aguardentes apresentaram maior variabilidade, sendo que as que envelhecem em madeira de Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) exibiram uma tonalidade amarela mais intensa (expressa pelos valores superiores de absorção a 440 nm e da coordenada b^*). Após o estágio de 24 meses as cores tornaram-se mais homogêneas. Com o tempo de estágio, a cor evoluiu e as aguardentes apresentaram-se menos amarelas e mais esverdeadas (diminuição dos valores de b^* e de a^*) ao contrário do expectável: aguardentes mais amareladas e vermelhas.

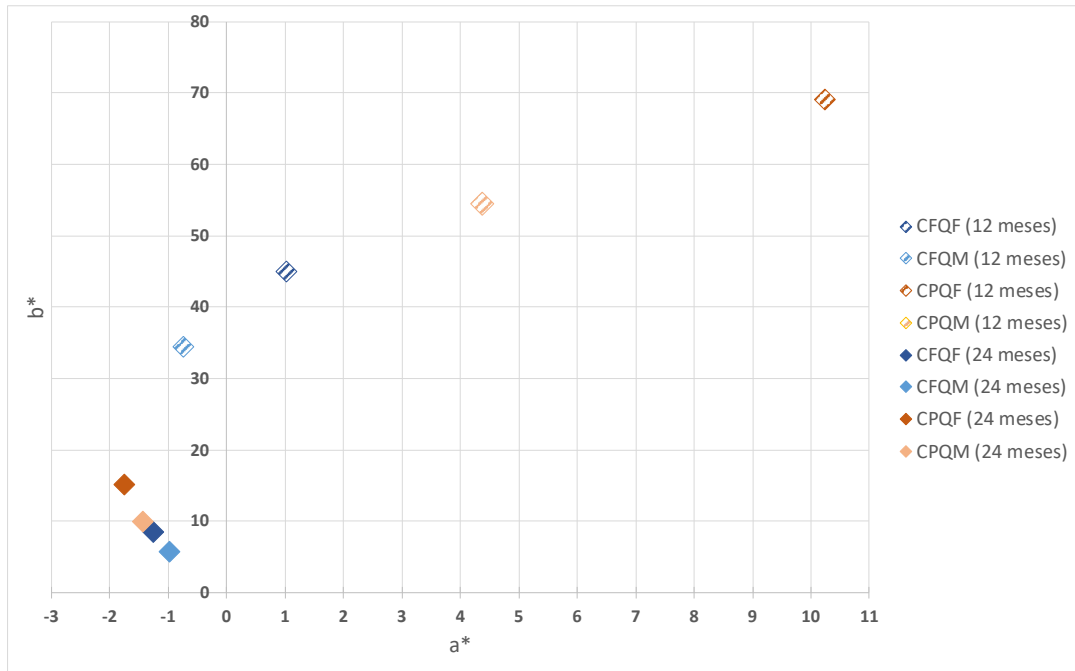


Figura 13- Valores médios dos parâmetros a^* e b^* das aguardentes das diferentes modalidades ao longo de dois anos de envelhecimento.

CFQF = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Forte; CFQM = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Média; CPQF = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Forte; CPQM = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Média. Barras assinaladas com letras diferentes indicam valores médios significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Relativamente à luminosidade (L^*), no primeiro ano de estágio, as aguardentes que envelheceram em madeira de Carvalho Francês apresentam valores superiores relativamente às que envelheceram em Carvalho Português, o que é coerente com a intensidade da cor (Figura 12), enquanto no segundo ano de estágio, as aguardentes apresentam valores de luminosidade mais próximos (Figura 14). Neste parâmetro foi observado aumento (maior transparência) aos 24 meses de envelhecimento, refletindo menor evolução da cor das aguardentes, em consonância com os resultados obtidos para a^* e b^* .

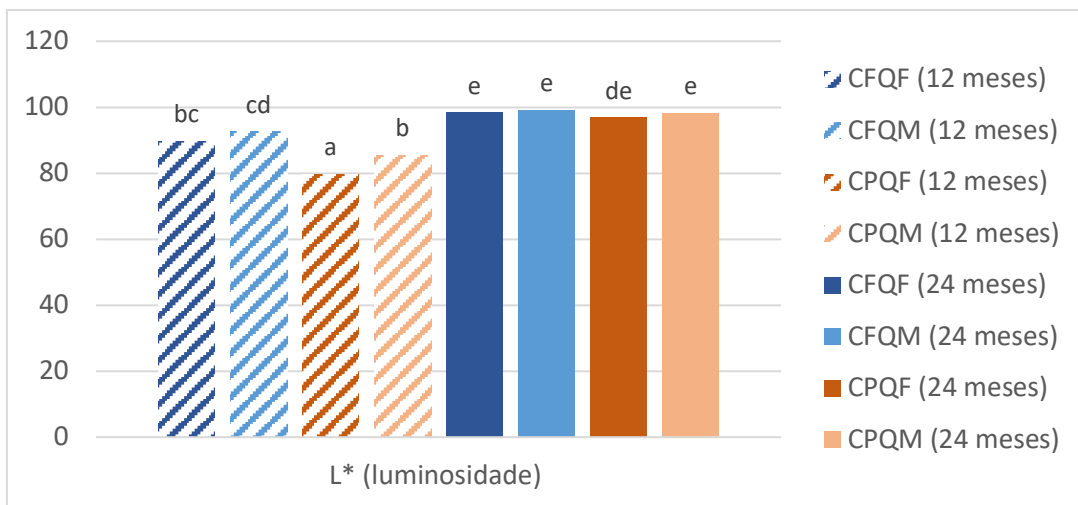


Figura 14- Valores médios de luminosidade das aguardentes das diferentes modalidades ao longo de dois anos de envelhecimento.

CFQF = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Forte; CFQM = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Média; CPQF = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Forte; CPQM = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Média. Barras assinaladas com letras diferentes indicam valores médios significativamente diferentes ($p < 0,05$).

O Quadro 10 permite analisar os fatores que influenciaram a diferenciação das aguardentes nestes compostos.

Verifica-se que o fator madeira foi determinante na concentração dos fenóis totais, flavonóides e não flavonóides, bem como nas características cromáticas e na sua intensidade tanto no primeiro ano de estágio como no segundo. É possível constatar que o fator madeira é determinante da intensidade de cor. Relativamente ao nível de queima, observa-se que a diferenciação no segundo ano foi superior.

Quadro 10- Valores de ρ da análise de variância a dois fatores ANOVA a um nível de significância de 95% às concentrações médias dos fenóis totais, não-flavonóides e flavonóides, características cromáticas e intensidade de cor após o estágio de 12 meses e 24 meses

Parâmetro	Efeito Madeira		Efeito queima		Interação madeira e queima	
	12 meses	24 meses	12 meses	24 meses	12 meses	24 meses
Fenóis totais	0,009	0,018	n.s	n.s	n.s	n.s
Não flavonóides	0,009	0,003	0,038	n.s	n.s	n.s
Flavonóides	0,014	0,039	n.s	n.s	n.s	n.s
a	0,007	0,003	n.s	0,031	n.s	n.s
b	0,003	0,003	0,048	0,016	n.s	n.s
l	0,004	0,011	n.s	0,035	n.s	n.s
intensidade de cor (440 nm)	0,003	0,005	0,033	0,027	n.s	n.s
intensidade de cor (445 nm)	0,004	0,005	n.s	0,027	n.s	n.s

n.s = não significativo

Ao analisar todas as amostras ao longo dos dois anos (Quadro 11) é possível verificar que o tempo foi determinante na cor das aguardentes bem como na concentração dos não-flavonóides. O fator madeira permitiu a diferenciação das aguardentes em todos os parâmetros analisados. O fator queima teve influência na concentração dos não flavonóides e características da cor. Existe interação dos fatores tempo e madeira na diferenciação das aguardentes relativamente à cor.

Quadro 11- Valores de p da análise de variância a três fatores ANOVA a um nível de significância de 95% às concentrações médias dos fenóis totais, Não-flavonóides e flavonóides, parâmetros do estudo da cor e intensidade de cor após o estágio de 24 meses

24 meses							
Parâmetro	Efeito tempo	Efeito madeira	Efeito queima	Interação madeira e queima	Interação tempo e madeira	Interação tempo e queima	Interação tempo, madeira e queima
Fenóis totais	n.s	0,001	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
Não flavonóides	0,038	0	0,008	n.s	n.s	n.s	n.s
Flavonóides	n.s	0,002	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
a	0	0,004	n.s	n.s	0,001	n.s	n.s
b	0	0,000	0,009	n.s	0,008	n.s	n.s
l	0	0,000	0,025	n.s	0,004	n.s	n.s
intensidade de cor (440 nm)	0,018	0	0,002	n.s	n.s	n.s	n.s
intensidade de cor (445 nm)	0,001	0	0,003	n.s	n.s	n.s	n.s

n.s = não significativo

IV.3. Ácidos fenólicos, Aldeídos fenólicos e derivados furânicos

Nas Figura 15 e Figura 16 são apresentadas as concentrações médias dos ácidos fenólicos, aldeídos fenólicos e aldeídos furânicos das aguardentes ao fim de 12 e 24 meses de estágio.

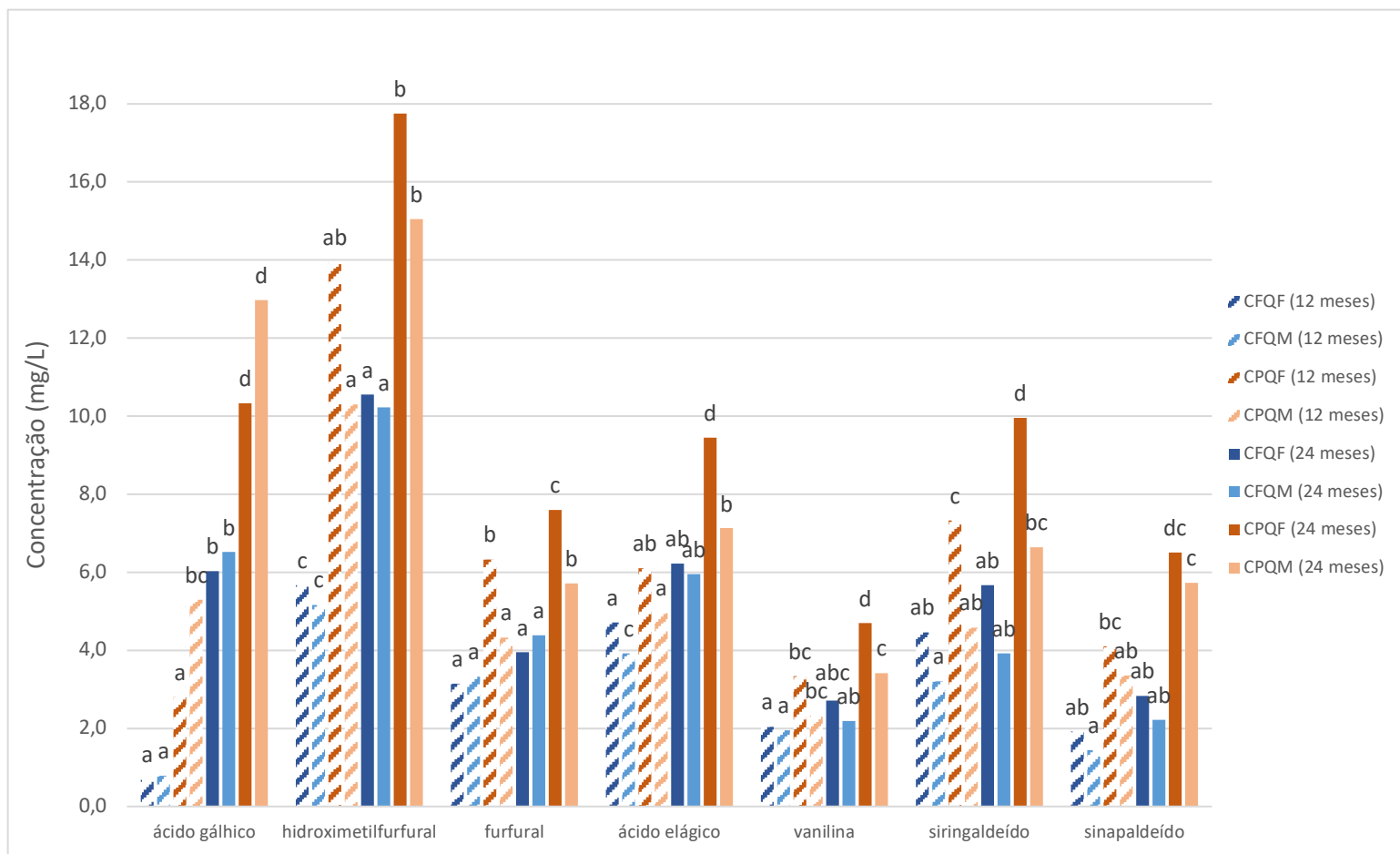


Figura 15- Concentrações médias de ácido gálico, hidroximetilfurfural, furfural, ácido elágico, vanilina, siringaldeído e sinapaldeído quantificados nas aguardentes das diferentes modalidades ao longo de dois anos de envelhecimento.

CFQF = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Forte; CFQM = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Média; CPQF = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Forte; CPQM = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Média. Barras assinaladas com letras diferentes indicam valores médios significativamente diferentes ($p < 0,05$).

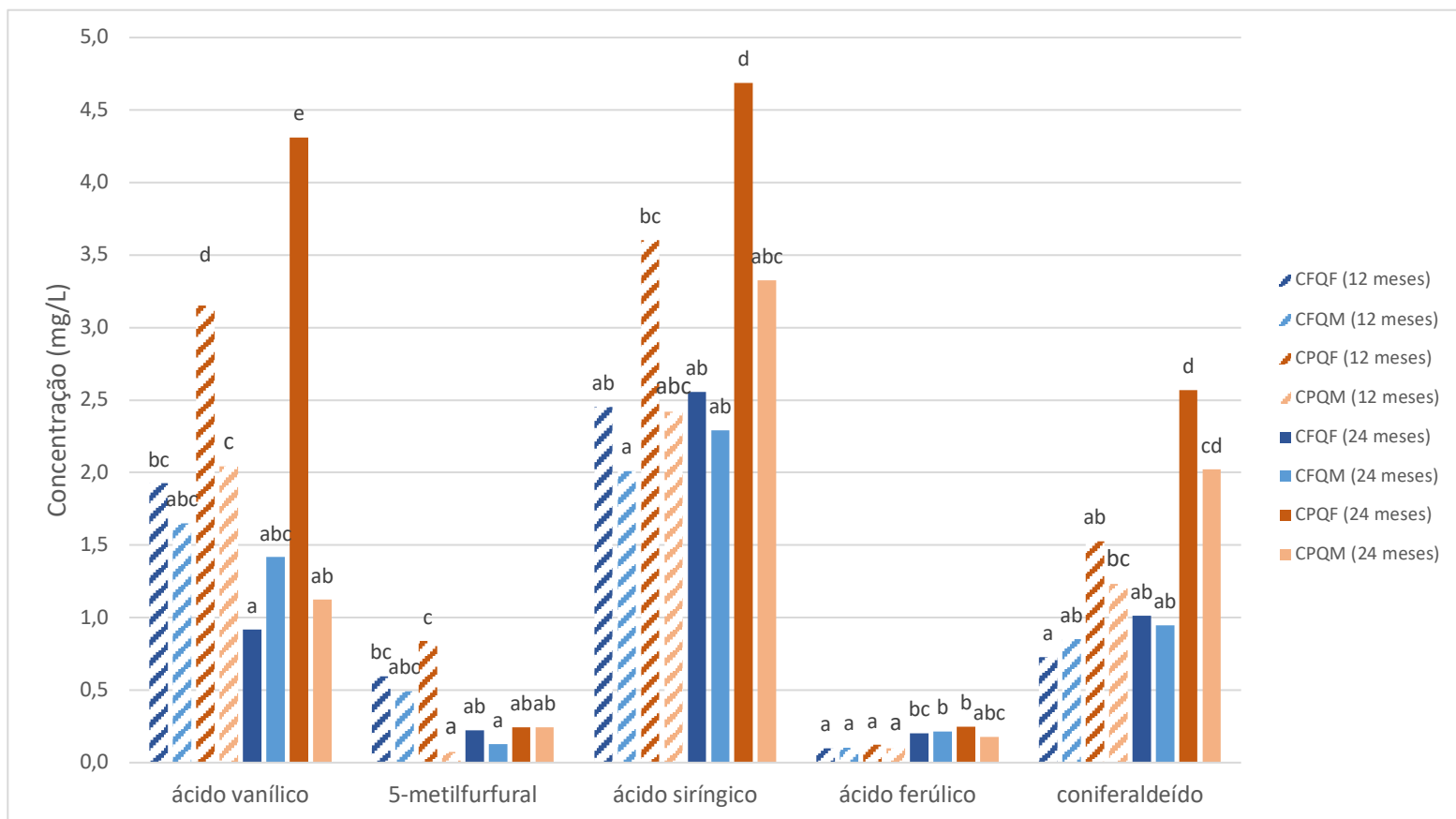


Figura 16- Concentrações médias de ácido vanílico, 5-metilfurfural, ácido siríngico, ácido ferúlico e coniferaldeído quantificados nas aguardentes das diferentes modalidades ao longo de dois anos de envelhecimento.

CFQF = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Forte; CFQM = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Média; CPQF = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Forte; CPQM = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Média. Barras assinaladas com letras diferentes indicam valores médios significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Analisando os valores médios verifica-se que, independentemente do tempo de estágio e da intensidade de queima, o Carvalho Português tendeu a ceder mais compostos fenólicos à aguardente que o Carvalho Francês, à semelhança do que tem sido reportado relativamente ao envelhecimento de aguardente em barricas novas (Canas, 2017). Relativamente à intensidade de queima, o seu aumento induziu o aumento da concentração de alguns compostos (ácido gálico, hidroximetilfurfural, furfural, ácido elágico, vanilina, siringaldeído, sinapaldeído, ácido siríngico, ácido ferúlico e coniferaldeído) e a diminuição de outros na aguardente (ácido vanílico e 5-metilfurfural), na dependência essencialmente da sensibilidade térmica dos compostos e do equilíbrio entre a sua síntese e degradação (Canas et al., 2007). O tempo de estágio contribuiu para o enriquecimento das aguardentes na maioria dos compostos, tendo em alguns casos efeito significativo. Pelo contrário, as concentrações de 5-metilfurfural e de ácido vanílico mostraram uma tendência de diminuição com o tempo, que deverá ter sido resultante da maior importância dos fenómenos subtrativos (degradação por oxidação, envolvimento em reações

com formação de novos compostos, entre outros) relativamente aos fenómenos aditivos (extração da madeira, formação a partir de compostos extraídos da madeira, entre outros) (Canas, 2017). No caso específico da aguardente envelhecida em barricas de Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) com queima forte, observa-se um aumento significativo da concentração de ácido vanílico com o tempo de estágio. Estes resultados são concordantes com os de trabalhos anteriores (Canas, 2017). Pese embora a variabilidade da composição química associada à espécie botânica e ao tratamento térmico da barrica, os resultados obtidos evidenciam claramente o efeito da reutilização da barrica, uma vez que os teores dos compostos nas aguardentes do presente ensaio são bastante inferiores aos teores quantificados em aguardentes vnicas envelhecidas em barricas novas das mesmas madeiras e com idênticos níveis de queima. A este nível não é perceptível o efeito dos fenómenos de adsorção/desorção dos compostos do vinho generoso que envelheceu previamente nas barricas usadas no presente ensaio. A explicação poderá residir sobretudo na seletividade de tais fenómenos, evidenciada em trabalhos anteriores (Ramirez *et al.*, 2001; Coelho *et al.*, 2019; Coelho, 2020).

O Quadro 12 resume a análise estatística realizada às aguardentes após 12 e 24 meses de estágio e sustenta a contribuição dos fatores estudados para a diferenciação das aguardentes.

Quadro 12- Valores de ρ da análise de variância a dois fatores ANOVA a um nível de significância de 95% às concentrações médias dos compostos fenólicos após o estágio de 12 e 24 meses.

Família	Composto	Efeito Madeira		Efeito queima		Interação madeira e queima	
		12 meses	24 meses	12 meses	24 meses	12 meses	24 meses
Ácidos fenólicos	ácido gálico	0,003	0,016	n.s	n.s	n.s	n.s
	ácido elágico	0,022	0,019	n.s	n.s	n.s	n.s
	ácido ferúlico	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
	ácido vanílico	n.s	0,000	n.s	0,001	n.s	0,000
	ácido siríngico	n.s	0,002	n.s	0,023	n.s	n.s
Aldeídos fenólicos	vanilina	0,031	0,001	n.s	0,033	n.s	n.s
	siringaldeído	0,020	0,001	0,026	0,003	n.s	n.s
	sinapaldeído	0,003	0,000	n.s	n.s	n.s	n.s
	coniferaldeído	0,021	0,000	n.s	n.s	n.s	n.s
Derivados furânicos	hidroximetilfurfural	0,004	0,000	n.s	n.s	n.s	n.s
	furfural	n.s	0,000	n.s	0,039	n.s	0,006
	5-metil-furfural	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s

n.s = não significativo

Ao fim de 12 meses de estágio constata-se que o fator madeira foi o que mais contribuiu para a diferenciação das aguardentes, sendo que a concentração de siringaldeído foi a única que permitiu a diferenciação entre queimas. As aguardentes envelhecidas com as diferentes espécies botânicas distinguiram-se pela composição em ácidos gálico e elágico, hidroximetilfurfural, vanilina, siringaldeído, coniferaldeído e sinapaldeído. Não se observou interação entre os fatores madeira e queima.

Após 24 meses de envelhecimento observa-se que os fatores madeira e queima foram mais determinantes nas concentrações dos diferentes compostos fenólicos e, conseqüentemente, na diferenciação das aguardentes. Existiu interação entre os fatores madeira e queima após dois anos de estágio apenas nas concentrações de ácido vanílico e de furfural. O 5-metil-furfural e o ácido ferúlico são compostos que não contribuíram para a diferenciação destas aguardentes.

O Quadro 13 resume a análise estatística realizada a todos os resultados obtidos e permite verificar também o efeito do tempo na diferenciação das aguardentes.

Quadro 13- Valores de ρ da análise de variância a três fatores ANOVA a um nível de significância de 95% às concentrações médias dos compostos fenólicos após o estágio de 24 meses

Família	24 meses							
	Composto	Efeito tempo	Efeito madeira	Efeito queima	Interação madeira e queima	Interação tempo e madeira	Interação tempo e queima	Interação tempo, madeira e queima
Ácidos fenólicos	ácido gálico	0,000	0,000	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
	ácido elágico	0,000	0,002	0,026	n.s	n.s	n.s	n.s
	ácido ferúlico	0,000	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
	ácido vanílico	n.s	0,000	0,000	0,000	n.s	n.s	0,003
	ácido siringico	n.s	0,002	0,023	n.s	n.s	n.s	n.s
Aldeídos fenólicos	vanilina	0,002	0,001	0,013	n.s	n.s	n.s	n.s
	siringaldeído	0,005	0,000	0,002	n.s	n.s	n.s	n.s
	coniferaldeído	0,002	0,000	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
	sinapaldeído	0,003	0,000	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
Derivados furânicos	hidroximetilfurfural	0,000	0,000	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
	furfural	0,001	0,000	0,014	0,002	n.s	n.s	n.s
	5-metil-furfural	0,015	n.s	0,038	n.s	n.s	n.s	n.s

n.s = não significativo

Ao comparar os resultados dos dois anos verifica-se que o tempo é um fator de diferenciação das aguardentes, a par dos fatores madeira e queima. É observada interação entre os fatores madeira e queima, bem como dos três fatores estudados. Envolvendo o tempo de

estágio na análise, os compostos 5-metil-furfural e ácido ferúlico passam a contribuir para a distinção entre as aguardentes, ao contrário do que se observou aquando da comparação entre madeiras e níveis de queima (Quadro 12). Pelo contrário, as concentrações de vanilina e de siringaldeído deixam de ser determinantes na diferenciação destas aguardentes.

IV.4. Compostos voláteis

As Figura 17, Figura 18, Figura 19 e Figura 20 mostram as concentrações médias dos compostos voláteis nas aguardentes ao fim de 12 e 24 meses de estágio.

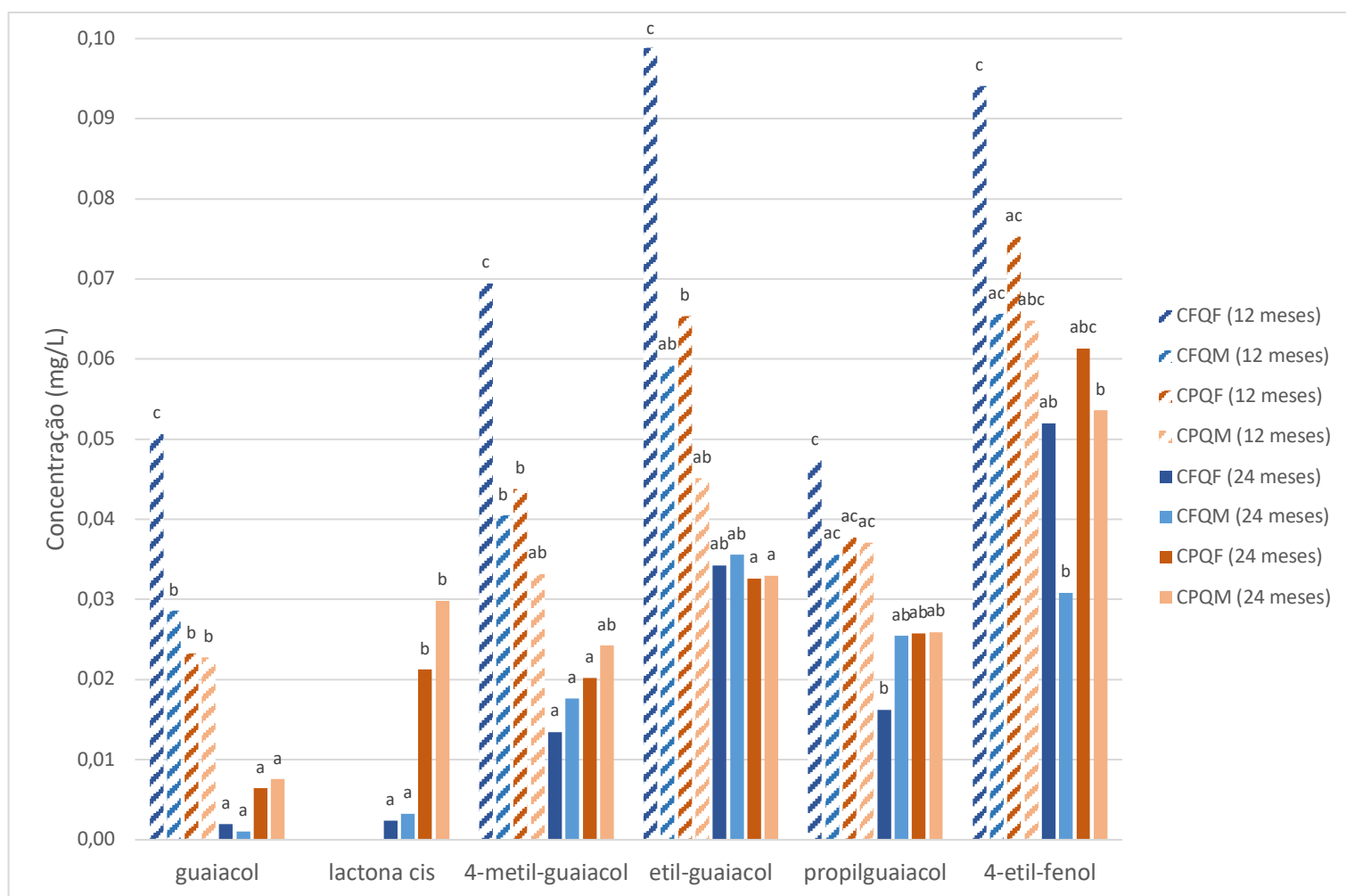


Figura 17-Concentrações médias de guaiacol, lactona cis, 4-metil-guaiacol, etil-guaiacol, propilguaiacol e 4-etil-fenol quantificados nas aguardentes das diferentes modalidades ao longo de dois anos de envelhecimento.

CFQF = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Forte; CFQM = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Média; CPQF = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Forte; CPQM = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Média. Barras assinaladas com letras diferentes indicam valores médios significativamente diferentes ($p < 0,05$).

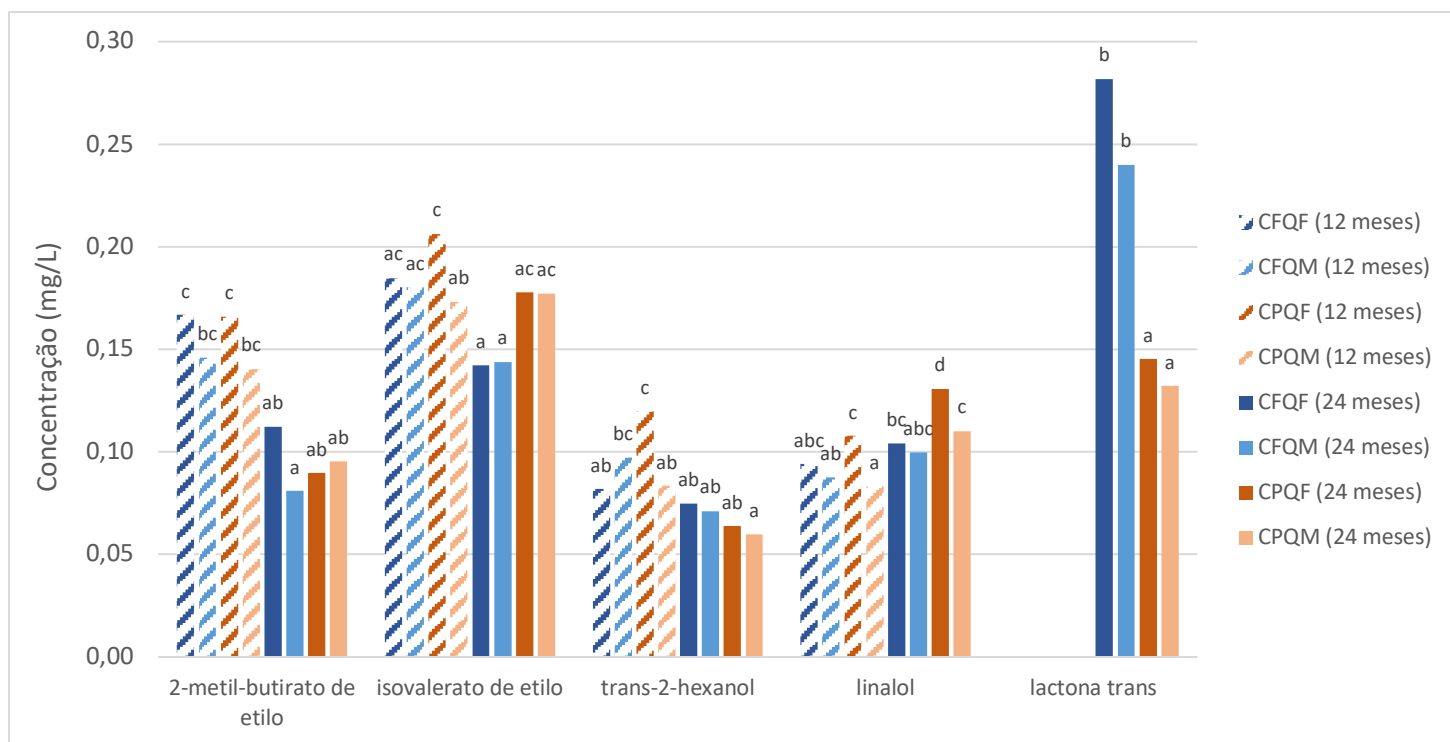


Figura 18- Concentrações médias de 2-metil-butirato de etilo, isovalerato de etilo, trans-2-hexanol, linalol e lactona trans quantificados nas aguardentes das diferentes modalidades ao longo de dois anos de envelhecimento.

CFQF = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Forte; CFQM = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Média; CPQF = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Forte; CPQM = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Média. Barras assinaladas com letras diferentes indicam valores médios significativamente diferentes ($p < 0,05$).

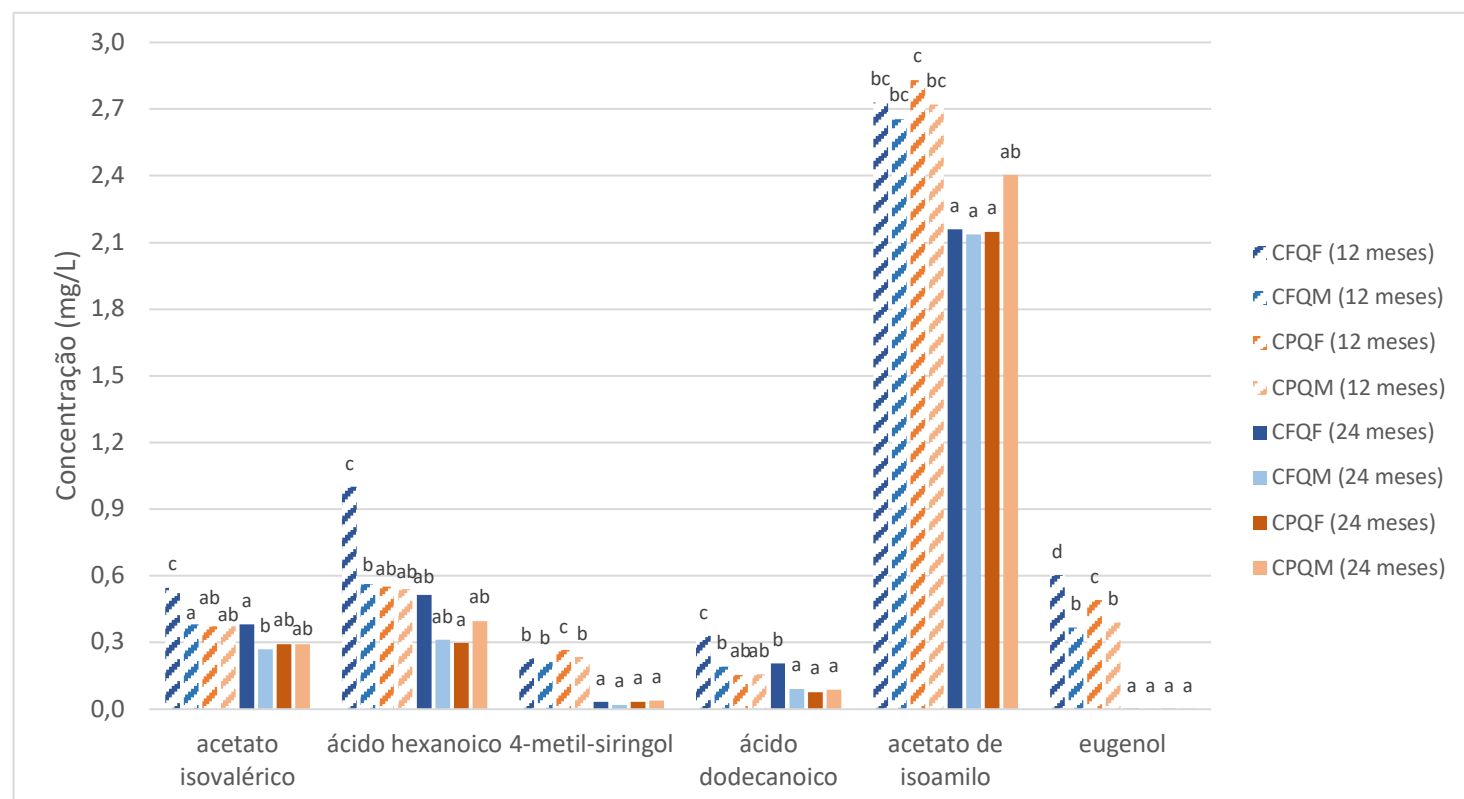


Figura 19- Concentrações médias de acetato isovalérico, ácido hexanoico, 4-metil-siringol, ácido dodecanoico, acetato de isoamilo e eugenol quantificados nas aguardentes das diferentes modalidades ao longo de dois anos de envelhecimento.

CFQF = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Forte; CFQM = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Média; CPQF = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Forte; CPQM = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Média. Barras assinaladas com letras diferentes indicam valores médios significativamente diferentes ($p < 0,05$).

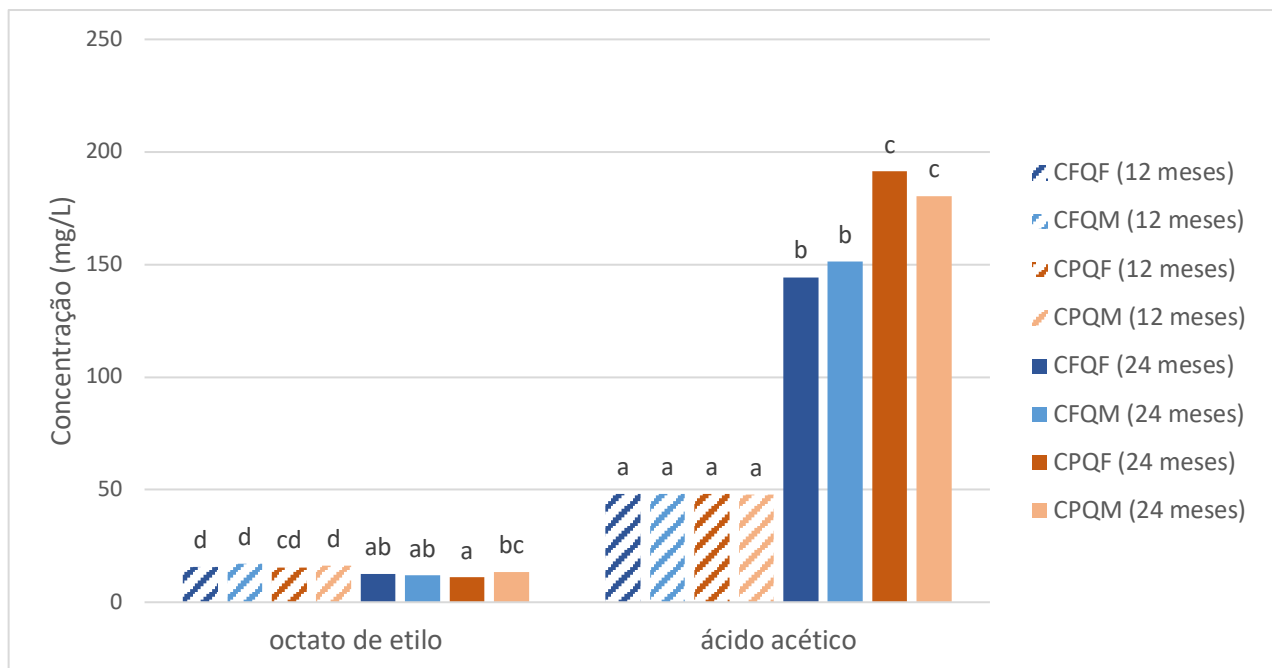


Figura 20- Concentrações médias de octato de etilo e ácido acético quantificados nas aguardentes das diferentes modalidades ao longo de dois anos de envelhecimento.

CFQF = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Forte; CFQM = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Média; CPQF = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Forte; CPQM = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Média. Barras assinaladas com letras diferentes indicam valores médios significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Ao analisar-se os resultados, constata-se que a concentração da maioria dos compostos diminui ao longo do tempo, com exceção do linalol, lactona cis, lactona trans e ácido acético. Este aumento da concentração do linalol poderá estar relacionado com fenómenos de adsorção do linalol pelas fibras de madeira do vinho anterior e depois fenómenos de desorção das fibras da barrica para a aguardente (Caldeira *et al.*, 2016) e o ácido acético deriva da contínua oxidação do etanol e da degradação das hemiceluloses extraídas da madeira (Caldeira *et al.*, 2016). Os resultados estão em concordância com Caldeira *et al.* (2016).

Após 12 meses de envelhecimento, a maioria dos compostos apresenta-se em maiores concentrações nas aguardentes que estagiaram em barricas de Carvalho Francês, à exceção do 4-metil-siringol, acetato isoamilo, isovalerato de etilo, trans-2-hexanol e linalol. As concentrações são superiores nas aguardentes que contactaram com barricas sujeitas a queima forte quando em comparação com as de queima média. A síntese destes compostos poderá dever-se ao tratamento térmico. No estudo de Jordão *et al.* (2005), os autores também verificaram que aparas de madeira de Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) possuíam concentrações de compostos voláteis extraíveis inferiores quando em comparação com madeira de Carvalho Francês (*Q. robur*).

Passado o segundo ano de envelhecimento, a maioria dos compostos voláteis encontra-se em concentrações superiores nas aguardentes envelhecidas em barricas de Carvalho Português, ao contrário do observado após 12 meses, à exceção do etil-guaiacol e eugenol. Consta-se que as concentrações de 4-etil-fenol e de linalol são superiores na modalidade de queima forte. A lactona cis e a lactona trans foram somente detetadas após o segundo ano de envelhecimento, o que sugere que houve depleção destes compostos existentes na forma livre na madeira das barricas aquando da 1ª utilização e que com o tempo de estágio ocorreu a sua formação, conforme mencionado por Wilkinson *et al.* (2004).

O Quadro 14 resume a análise estatística realizada às aguardentes após 12 e 24 meses de estágio, evidenciando como os compostos voláteis são influenciados pelos fatores estudados.

Quadro 14-Valores de p da análise de variância a dois fatores ANOVA a um nível de significância de 95% às concentrações médias dos compostos voláteis após o estágio de 12 e 24 meses

	Efeito Madeira		Efeito queima		Interação madeira e queima	
	12 meses	24 meses	12 meses	24 meses	12 meses	24 meses
butirato de etilo	n.s	n.s	0,024	n.s	n.s	n.s
2-metil-butilato de etilo	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
isovalerato de etilo	n.s	0,046	n.s	n.s	n.s	n.s
acetato de isoamilol	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
hexanoato de etilo	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
trans-2-hexanol	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
octato de etilo	n.s	n.s	0,017	n.s	n.s	n.s
ácido acético	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
linalol	n.s	n.s	0,003	0,029	0,039	n.s
ácido butanoico	n.s	n.s	0,005	n.s	0,023	n.s
acetato isovalérico	0,026	n.s	0,037	n.s	0,040	n.s
ácido hexanoico	0,036	n.s	0,044	n.s	n.s	n.s
guaiacol	0,013	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
lactona trans	n.e	n.s	n.e	n.s	n.e	n.s
2-fenil-etanol	n.s	0,028	n.s	0,013	n.s	0,002
lactona cis	n.e	0,029	n.e	n.s	n.e	n.s
4-metil-guaiacol	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
etil-guaiacol	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
malato dietilo	n.s	n.s	0,001	0,000	n.s	0,044
propilguaiacol	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
eugenol	n.s	n.s	0,000	n.s	0,023	n.s
4-etil-fenol	n.s	n.s	0,028	n.s	n.s	n.s
4-metil-siringol	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
siringol	n.s	n.s	0,027	0,006	n.s	n.s
ácido dodecanoico	0,008	0,009	n.s	n.s	0,050	0,038
acetovanilona	n.s	n.s	0,004	0,001	n.s	n.s

não significativo (n.s); não detetado (n.d)

Após o estágio de 12 meses verifica-se que o nível de queima teve maior impacto na composição volátil das aguardentes do que a espécie botânica. Os compostos que contribuíram para a diferenciação das aguardentes no respeitante à madeira foram o acetato isovalérico, ácido hexanóico e guaiacol, enquanto os mais influenciados pelo nível de queima foram o butirato de etilo, octato de etilo, linalol, ácido butanóico, acetato isovalérico, ácido hexanóico, malato dietilo, eugenol, 4-etil-fenol, siringol e acetovanilona.

Ao fim de 24 meses de estágio, o efeito da queima não se revelou tão evidente na distinção entre as aguardentes. Contudo, a concentração em linalol, 2-fenil-etanol, malato dietilo, siringol e acetovanilona foram afetadas por este fator. As aguardentes envelhecidas com as diferentes madeiras distinguiram-se pela sua composição em isovalerato de etilo, 2-fenil-etanol, lactona cis e ácido dodecadóico. De notar que não são os mesmos compostos referenciados para os 12 meses iniciais.

Em ambos os tempos de estágio foi observada interação entre os fatores madeira e queima para alguns compostos.

O Quadro 15 resume a análise estatística realizada a todos os resultados obtidos e evidencia também o efeito do tempo na diferenciação das aguardentes.

Quadro 15- Valores de ρ da análise de variância a três fatores ANOVA a um nível de significância de 95% às concentrações médias dos compostos voláteis após o estágio de 24 meses

24 meses							
Composto	efeito tempo	efeito madeira	efeito queima	efeito madeira e queima	efeito tempo e madeira	efeito tempo e queima	efeito tempo, madeira e queima
butirato de etilo	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
2-metil-butilato de etilo	0,007	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
isovalerato de etilo	0,004	0,015	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
acetato de isoamilol	0,000	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
hexanoato de etilo	0,036	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
trans-2-hexanol	0,003	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
octato de etilo	0,000	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
ácido acético	0,000	0,010	n.s	n.s	0,010	n.s	n.s
linalol	0,001	0,022	0,007	n.s	n.s	n.s	n.s
ácido butanoico	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
acetato isovalérico	0,000	0,0227	0,012	0,013	n.s	n.s	n.s
ácido hexanoico	0,000	0,0271	0,040	0,010	n.s	n.s	n.s
guaiacol	0,000	n.s	n.s	0,047	0,095	n.s	n.s
lactona trans	0,000	0,003	n.s	n.s	0,003	n.s	n.s
2-fenil-etanol	n.s	0,048	0,026	0,006	n.s	n.s	n.s
lactona cis	0,000	0,001	n.s	n.s	0,001	n.s	n.s
4-metil-guaiacol	0,000	n.s	n.s	n.s	0,026	0,022	n.s
etil-guaiacol	0,000	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
malato dietilo	n.s	n.s	0,000	0,044	n.s	n.s	n.s
propilguaiacol	0,000	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
eugenol	0,000	n.s	0,000	0,013	n.s	0,000	0,013
4-etil-fenol	0,006	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
4-metil-siringol	0,000	0,013	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
siringol	n.s	n.s	0,009	n.s	n.s	n.s	n.s
ácido dodecanoico	0,001	0,002	0,021	0,012	n.s	n.s	n.s
acetovanilona	n.s	n.s	0,001	n.s	n.s	n.s	n.s

não significativo (n.s)

Ao fim de 24 meses de estágio, observa-se que os fatores tempo, madeira e queima foram responsáveis pela diferenciação das aguardentes, sendo o fator tempo preponderante. Por outro lado, existiu interação entre estes fatores para alguns compostos voláteis.

IV.5. Análise Sensorial

Foi realizada análise sensorial das aguardentes após 12 e 24 meses de estágio. As médias de cada descritor foram tratadas estatisticamente. As Figura 21, Figura 22 e Figura 23 revelam os resultados obtidos.

Relativamente à cor, após 12 meses de estágio as aguardentes foram descritas essencialmente com cor citrino, amarelo palha e dourado. Nas modalidades de queima forte (CFQF e CPQF) a cor predominante foi o amarelo dourado enquanto nas modalidades de queima média a cor preponderante foi o amarelo palha. Após 24 meses de estágio, as aguardentes foram descritas essencialmente com cor amarelo dourado e topázio, sendo a cor dourada associada à madeira de Carvalho Francês e o topázio ao Carvalho Português. Estes resultados podem ser visualizados na Figura 21, e estão em concordância com os resultados da intensidade da cor (Figura 12) e das características cromáticas. De notar que os resultados obtidos por HPLC e a concentração de fenóis totais indicam que a concentração em compostos fenólicos é superior nas modalidades de queima forte e que a mesma é potenciada pelo tempo de estágio. Com efeito, existe evidência científica sobre a correlação positiva e geralmente significativa entre a composição fenólica e a cor adquirida pela aguardente vínica durante o seu envelhecimento com madeira nova, quer pela tecnologia tradicional utilizando barrica (Canas *et al.*, 2000), quer pela tecnologia alternativa recorrendo a fragmentos sem (Canas *et al.*, 2016; Schwarz *et al.*, 2020) ou em combinação com micro-oxigenação (Canas *et al.*, 2019, 2022). À luz do nosso conhecimento, os resultados do presente estudo são pioneiros ao revelarem que essa relação se mantém no envelhecimento da aguardente vínica em barricas usadas.

Em relação ao aroma das aguardentes, os descritores com maior intensidade foram o adocicado, vanilina, frutos secos, caramelo, madeira e álcool. A sua intensidade aumentou no segundo ano de envelhecimento e foi mais notória nas aguardentes que envelheceram em Carvalho Português, sobretudo com queima forte. Este aumento poderá ser atribuído à maior concentração de hidroximetilfurfural (caramelo) e de vanilina (baunilha) (Caldeira *et al.*, 2016) (Figura 15), visto que os teores da maioria dos compostos voláteis estudados diminuiu entre os dois tempos de amostragem. De notar que a concentração dos compostos voláteis ao fim de 24 meses é superior na modalidade CPQF, estando em concordância com os resultados obtidos da Figura 25.

Por fim, no sabor, as aguardentes com 24 meses de envelhecimento caracterizaram-se pela maior intensidade dos descritores doce, macio, persistência, complexidade, evolução, corpo, e menor intensidade do descritor queimante. O gosto doce pode derivar da degradação das hemiceluloses e da celulose visto que as unidades monoméricas destes compostos são açúcares (Caldeira, 2004).

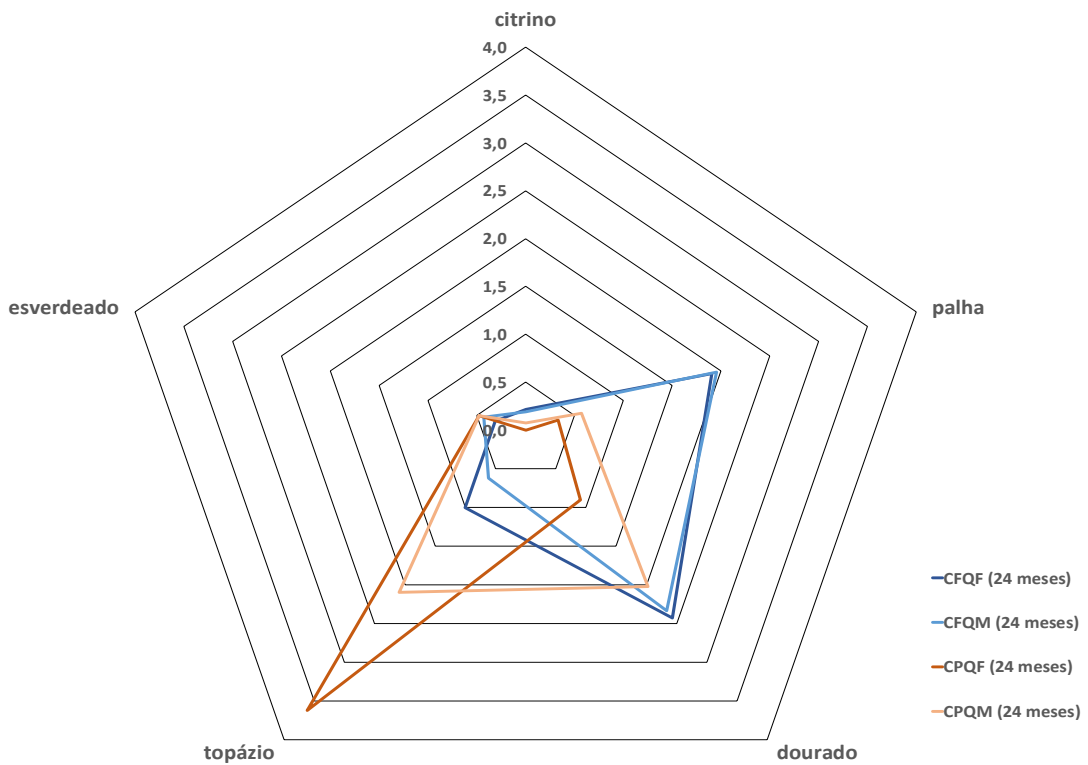
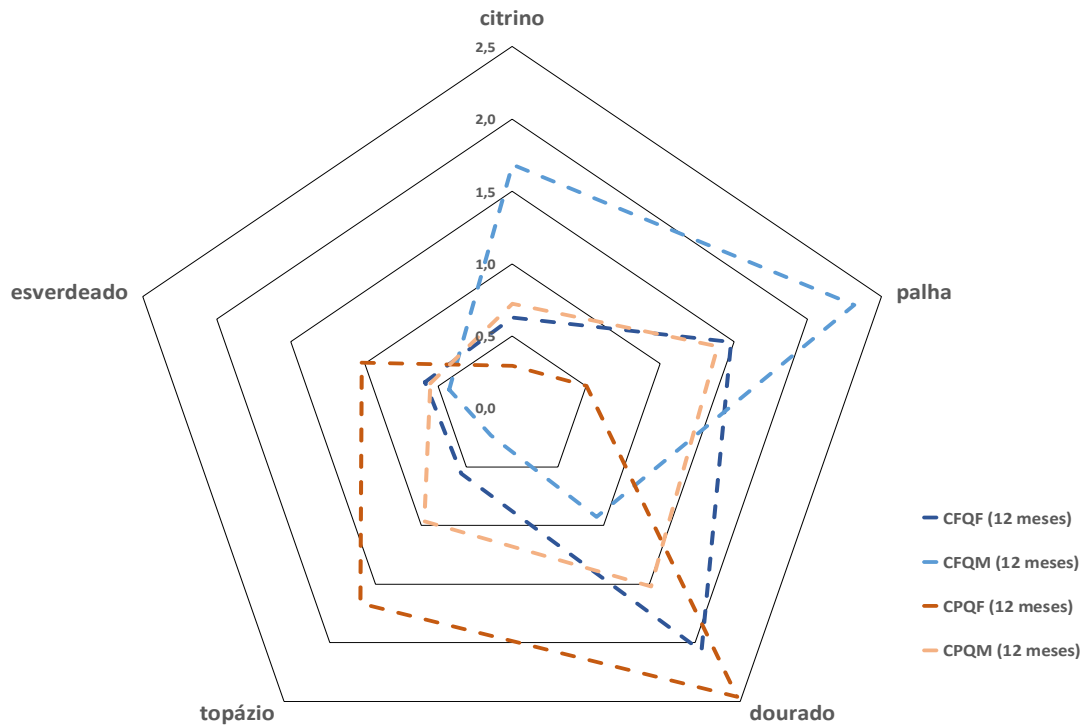


Figura 21- Representação gráfica dos descritores visuais obtidos da prova sensorial das aguardentes.

CFQF = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Forte; CFQM = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Média; CPQF = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Forte; CPQM = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Média. Barras assinaladas com letras diferentes indicam valores médios significativamente diferentes ($p < 0,05$).

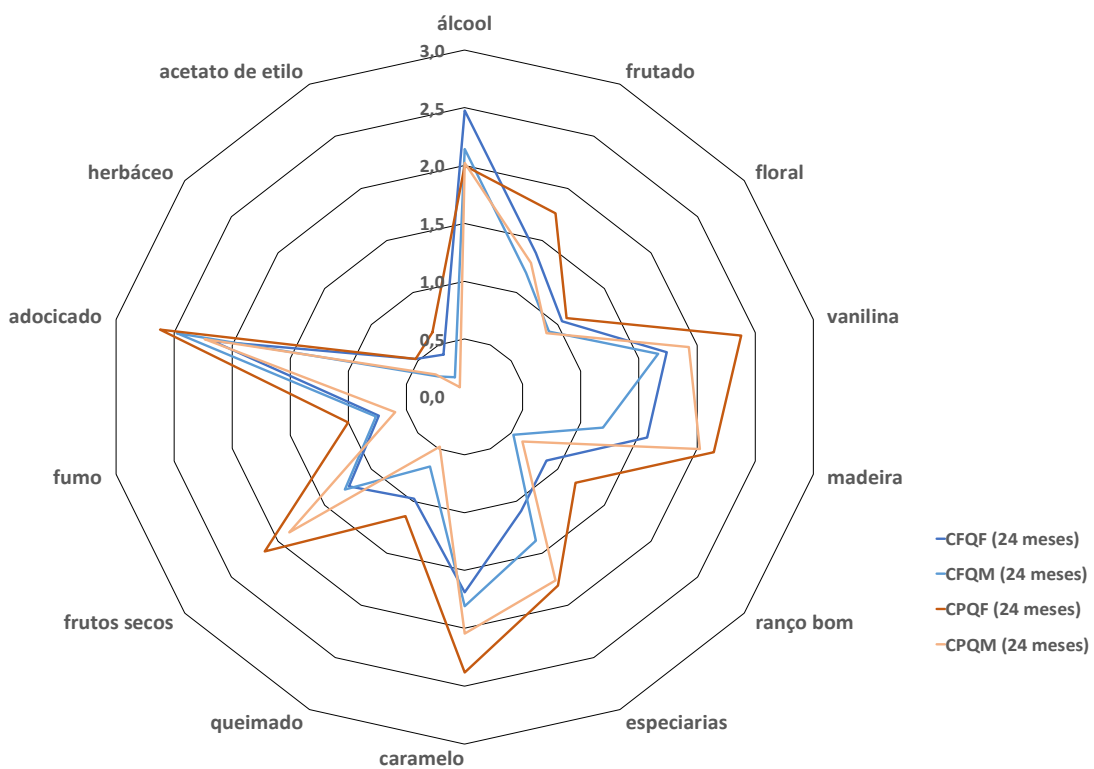
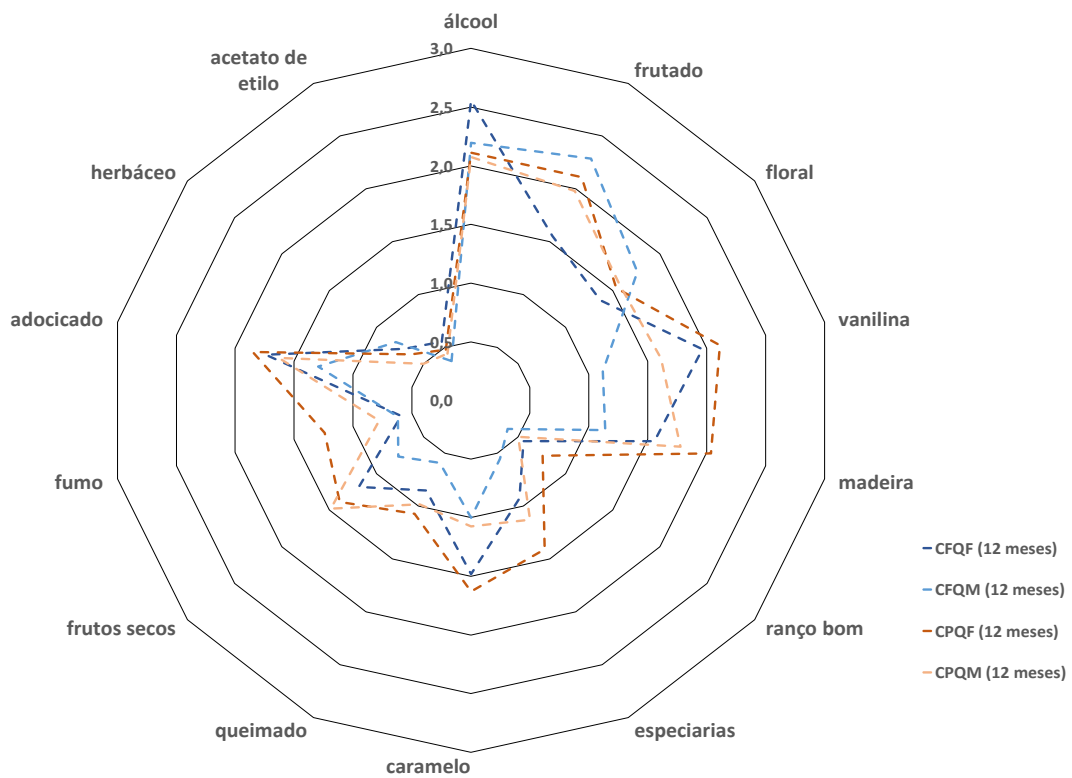


Figura 22- Representação gráfica dos descritores de aroma obtidos da prova sensorial das aguardentes

CFQF = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Forte; CFQM = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Média; CPQF = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Forte; CPQM = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Média. Barras assinaladas com letras diferentes indicam valores médios significativamente diferentes ($\rho < 0,05$).

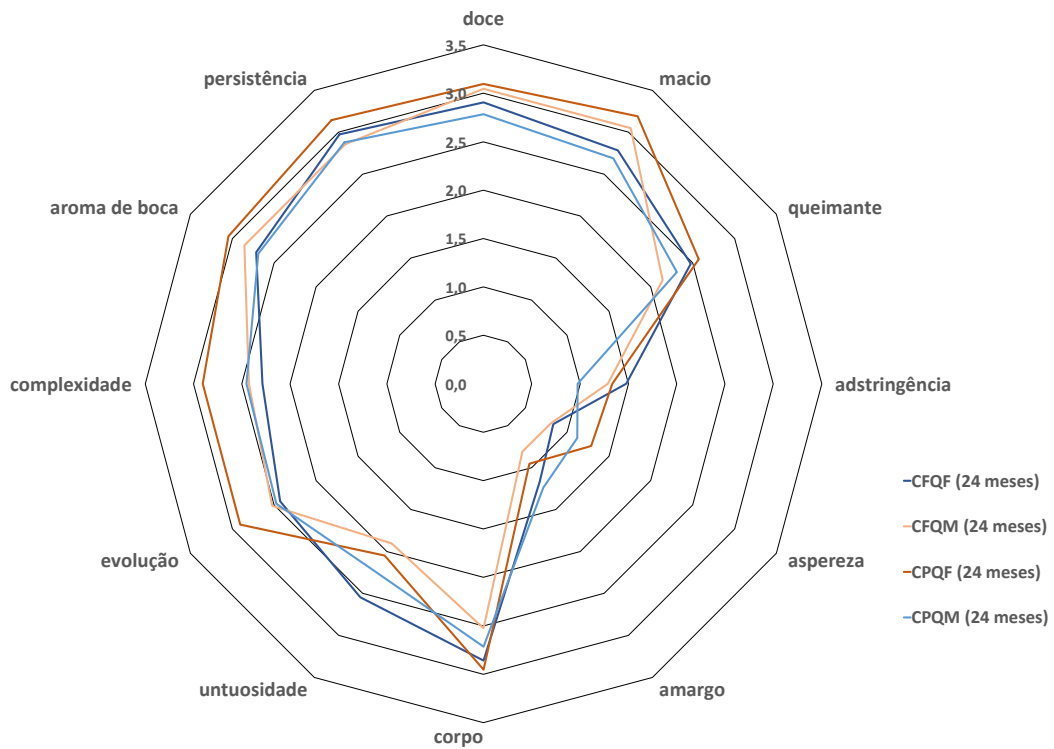
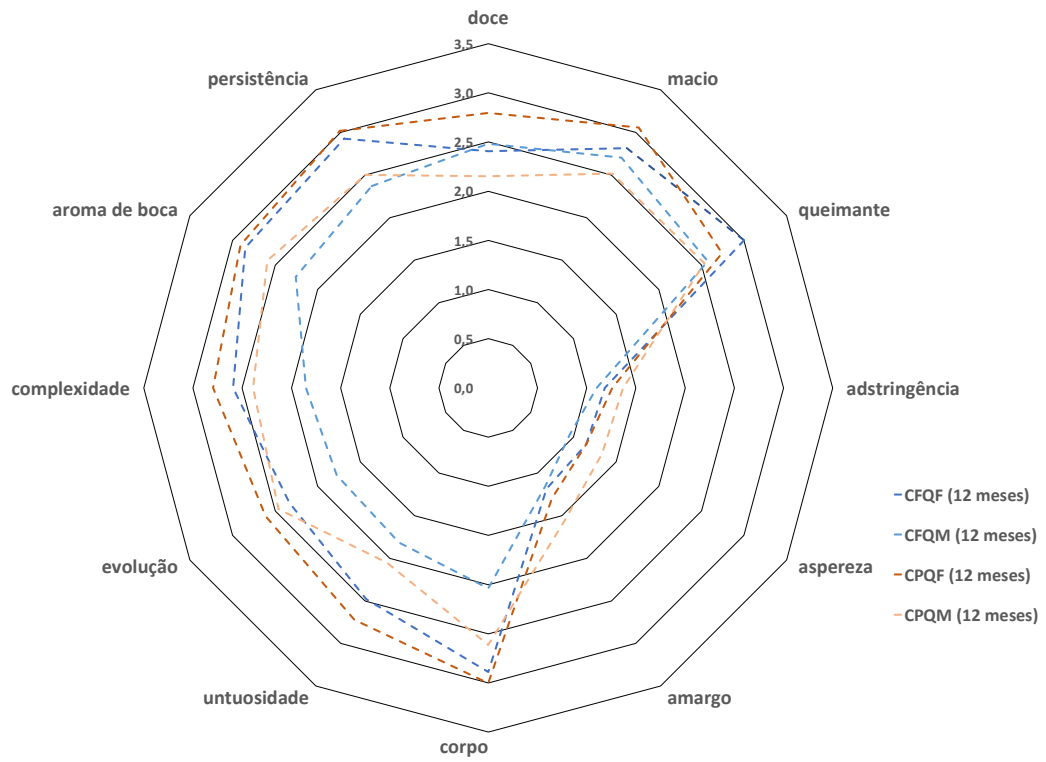


Figura 23- Representação gráfica dos descritores de sabor obtidos da prova sensorial das aguardentes.

CFQF = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Forte; CFQM = Carvalho Francês (*Q. robur*) Queima Média; CPQF = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Forte; CPQM = Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) Queima Média. Barras assinaladas com letras diferentes indicam valores médios significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Na Figura 24 estão representadas as apreciações do aroma, sabor e geral das aguardentes, indicando que as aguardentes envelhecidas em madeira de Carvalho Português (*Q. pyrenaica*) de queima forte foram as mais apreciadas, o que vai ao encontro dos resultados obtidos para a composição físico-química, assim como dos reportados por Caldeira *et al.* (2006).

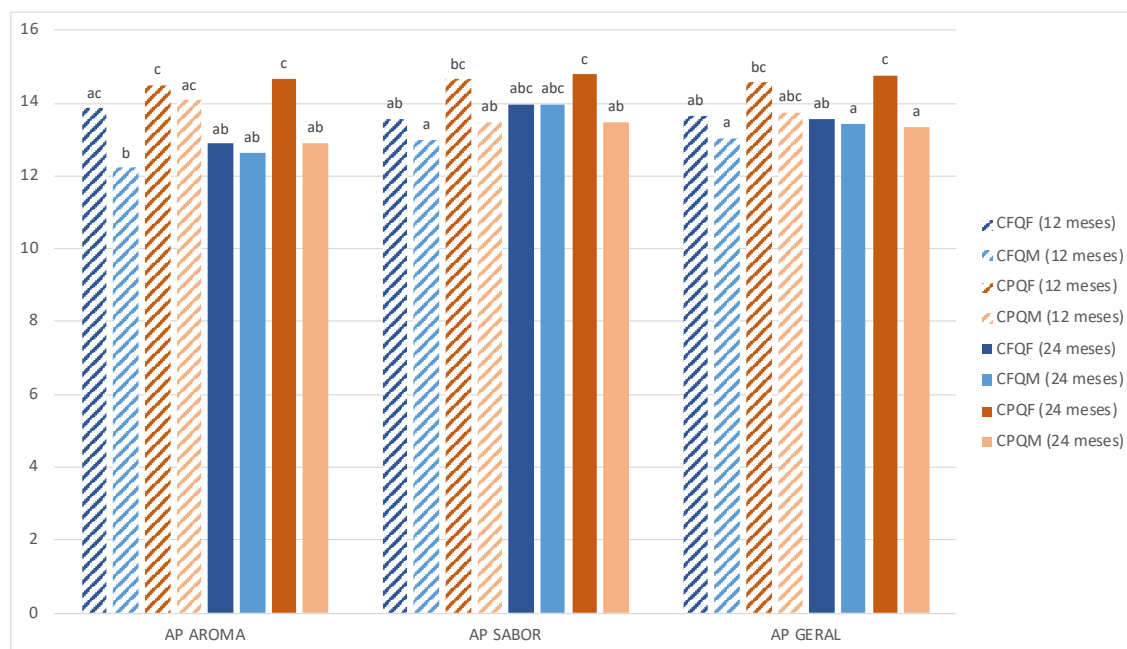


Figura 24- Avaliação da apreciação do aroma, sabor e geral das aguardentes

Por outro lado, a cor das aguardentes ilustrada na Figura 25 corrobora os resultados obtidos por HPLC (Figura 15 e Figura 16), concentração dos fenóis totais, flavonóides e não flavonóides (Figura 11), intensidade de cor (Figura 12), estudo da cor (Figura 13 e Figura 14) e análise sensorial.

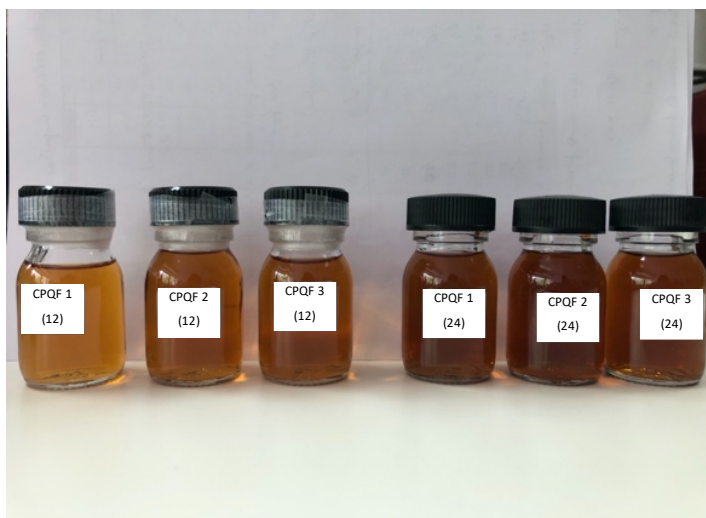
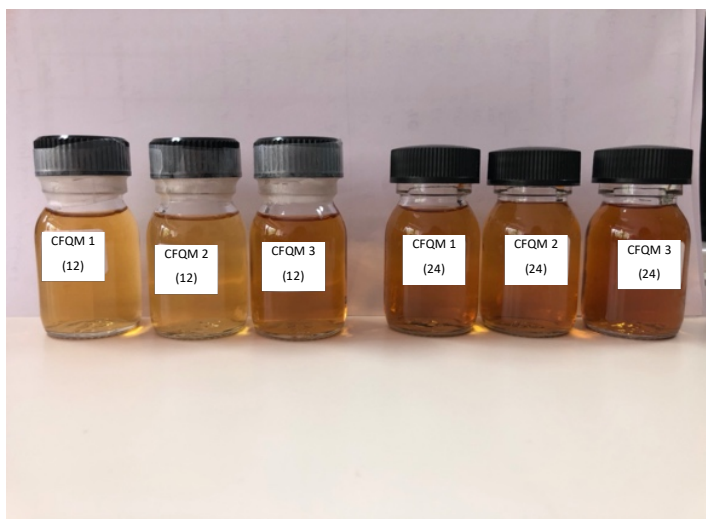


Figura 25- Comparação das cores das aguardentes nas diferentes modalidades ao longo dos dois anos de envelhecimento.

(CFQM1(12,24)- aguardente envelhecida na barrica 1 de Carvalho Francês (Q. robur) Queima Média após 12 e 24 meses de estágio, CFQM2(12,24)- aguardente envelhecida na barrica 2 de Carvalho Francês (Q. robur) Queima Média após 12 e 24 meses de estágio, CFQM3(12,24)- aguardente envelhecida na barrica 3 de Carvalho Francês (Q. robur) Queima Média após 12 e 24 meses de estágio, CFQF1 (12,24)- aguardente envelhecida na barrica 1 de Carvalho Francês (Q. robur) Queima Forte após 12 e 24 meses de estágio, CFQF2 (12,24)- aguardente envelhecida na barrica 2 de Carvalho Francês (Q. robur) Queima Forte após 12 e 24 meses de estágio, CFQF3 (12,24)- aguardente envelhecida na barrica 3 de Carvalho Francês (Q. robur) Queima Forte após 12 e 24 meses de estágio, CPQM1 (12, 24)- aguardente envelhecida na barrica 1 de Carvalho Português (Q. pyrenaica) Queima Média após 12 e 24 meses de estágio, CPQM2 (12, 24)- aguardente envelhecida na barrica 2 de Carvalho Português (Q. pyrenaica) Queima Média após 12 e 24 meses de estágio, CPQM3 (12, 24)- aguardente envelhecida na barrica 3 de Carvalho Português (Q. pyrenaica) Queima Média após 12 e 24 meses de estágio, CPQF1 (12,24)- aguardente envelhecida na barrica 1 de Carvalho Português (Q. robur) Queima Forte após 12 e 24 meses de estágio, CPQF2 (12,24)- aguardente envelhecida na barrica 2 de Carvalho Português (Q. robur) Queima Forte após 12 e 24 meses de estágio, CPQF3 (12,24)- aguardente envelhecida na barrica 3 de Carvalho Português (Q. robur) Queima Forte após 12 e 24 meses de estágio

V. Conclusões

O estudo dos fatores espécie botânica, intensidade de queima e tempo de estágio permitiu verificar que, após um estágio anterior de Vinho Generoso de Carcavelos, existe influência dos mesmos nos parâmetros físico-químicos, composição química não volátil e volátil e análise sensorial das aguardentes.

As aguardentes que estagiaram em barricas de Carvalho Português apresentam maior concentração de fenóis totais e flavonóides, tonalidade amarela mais intensa, maior concentração de compostos fenólicos e menor concentração de compostos voláteis, à exceção do 4-metil-siringol, acetato isoamilo, isovalerato de etilo, trans-2-hexanol e linalol.

Relativamente à intensidade de queima, a modalidade forte induziu o aumento da concentração de alguns compostos (ácido gálico, hidroximetilfurfural, furfural, ácido elágico, vanilina, siringaldeído, sinapaldeído, ácido sirínico, ácido ferúlico e coniferaldeído) e a diminuição de outros na aguardente (ácido vanílico e 5-metilfurfural), na dependência essencialmente da sensibilidade térmica dos compostos e do equilíbrio entre a sua síntese e degradação. As concentrações dos compostos voláteis são superiores nas aguardentes que contactaram com barricas sujeitas a queima forte quando em comparação com as de queima média.

O tempo de estágio contribuiu para o enriquecimento das aguardentes na maioria dos compostos à exceção do 5-metilfurfural e de ácido vanílico. Estes compostos mostraram uma tendência de diminuição com o tempo que deverá ter sido resultante da maior importância dos fenómenos subtrativos. Após 24 meses de envelhecimento observa-se que os fatores madeira e queima foram mais determinantes nas concentrações dos diferentes compostos fenólicos e, conseqüentemente, na diferenciação das aguardentes.

As aguardentes apresentaram tonalidade topázio, no aroma foram descritas com baunilha, madeira, caramelo, frutos secos e adocicado e no sabor como doce, macio, persistência, complexidade, evolução e corpo. Em relação ao aroma das aguardentes, os descritores com maior intensidade foram o adocicado, vanilina, frutos secos, caramelo, madeira e álcool. A sua intensidade aumentou no segundo ano de envelhecimento e foi mais notória nas aguardentes que envelheceram em Carvalho Português, sobretudo com queima forte

Aguardentes com os descritores acima referidos são considerados com apreciação global superior.

O desenvolvimento deste trabalho científico e o conseqüente ensaio experimental permitiu o desenvolvimento de um novo produto- aguardente vínica envelhecida em barricas de Vinho de Carcavelos.

VI. Referências bibliográficas

- Acuña L, Gonzalez D., de la Fuente J. e Moya L. "Influence of toasting treatment on permeability of six wood species for enological use" *Holzforschung*, vol. 68, no. 4, 2014, 447-454.
- Avakiants S., 1992. Régulation des processus de vieillissement des eaux-de-vie. Élaboration et connaissance des spiritueux. Cantagrel R. (ed.), Lavoisier - TEC & DOC, Paris. 595-600.
- Bacilieri R., Roussel G., Ducousso A., 1993. Hybridization and mating system in a mixed stand of sessile and pedunculate oak. *Ann. Sci. For.*, 50, 122-127.
- Belchior A.P., Caldeira I., Costa S., Tralhão G., Ferrão A., Mateus A.M., Carvalho E., 2001. Evolução das características físico-químicas e organolépticas de aguardentes Lourinhã ao longo de cinco anos de envelhecimento em madeira de Carvalho e de castanheiro. *Ciência Téc. Vitiv.*, 16, 81-94.
- Belchior A. P. e Carvalho E., 1983. A cor em Aguardentes Vínicas Envelhecidas: Método espectrofotométrico de determinação e relação com os teores em fenólicas totais. *Ciênc. Téc. Vitiv.* 2 (1): 29-37.
- Belchior A. P., Canas S., Caldeira I. e Carvalho E., 2015. Aguardentes Vinícolas. Tecnologias de produção e envelhecimento. Controlo de qualidade. *Publindústria*. Porto. 181 p.
- Biermann C. S., Mc Ginnis G., Schultz T. P., 1987. Scanning electron microscopy of mixed hardwoods subjected to various pretreatments processes. *J. Agr. Food Chem.*, 35, 713-716.
- Bricout J., 1971. Analyse de quelques constituants dérivés du chêne dans les vieillis eaux-de-vieix d'Armagnac. *Ann. Technol. Agric.*, 20, 217-224.
- Cadahía E., Munõz L., Fernández de Simón B. e García- Vallejo M. C., 2001: Changes in low molecular weight phenolic compounds in Spanish, French and American oak woods during natural seasoning and toasting. *J. Agric. Food Chem.* 49, 1790-1798.

Caldeira I., Canas S., Costa S., Carvalho E., Belchior, A.P., 1999. Formação de uma câmara de prova organoléptica de aguardentes velhas e selecção de descritores sensoriais. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, 14, 21-30.

Caldeira I., Belchior A.P., Clímaco M.C. Bruno de Sousa R., 2002. Aroma profile of portuguese brandies aged in chestnut and oak woods. *Analytica Chimica Acta*, 458, 55-62.

Caldeira I., 2004. O aroma de aguardentes vnicas envelhecidas em madeira. Importância da tecnologia de tanoaria. Tese de Doutoramento em Engenharia Agro-Industrial. Universidade de Lisboa-Instituto Superior de Agronomia. 233 p.

Caldeira I., Bruno de Sousa R., Belchior A.P., Clímaco M. C., 2008. A sensory and chemical approach to the aroma of wooden aged Lourinhã wine brandy. *Ciência e Téc. Vitiv.*, 23, 97-110.

Caldeira I., Anjos O., Portal V., Belchior A.P., Canas, S., 2010. Sensory and chemical modifications of wine-brandy aged with chestnut and oak wood fragments in comparison to wooden barrels. *Anal. Chim. Acta*, 660, 43-52.

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., Santos R., Ricardo-da-Silva J., Anjos O., Mira H., Belchior A. P. e Canas S., 2016. Kinetics of odorant compounds in wine brandies aged in different systems. *Food Chemistry*, 211, 937–946.

Caldeira I., Vitória C., Anjos O., Fernandes T.A., Gallardo E., Fargeton L., Boissier B., Catarino S., Canas S., 2021. Wine spirit ageing with chestnut staves under different micro-oxygenation strategies: Effects on the volatile compounds and sensory profile. *Applied Sciences*, 11, 3991.

Canas, S., Belchior, P., Caldeira, I., Spranger, I., & Sousa, B. de, 2000. Évolution de la couleur des eaux-de-vie de Lourinhã au cours des trois premières années de vieillissement. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, 15(1), 1–14.

Canas S., 2003. Estudo dos compostos extraíveis da madeira (Carvalho e Castanheiro) e dos processos de extração na perspetiva do envelhecimento em Enologia. Tese de Doutoramento em Engenharia Agro-Industrial. Universidade de Lisboa- Instituto Superior de Agronomia. 303 p.

Canas S., Belchior A., Spranger M. e Bruno-de-Sousa R., 2003. High-performance liquid chromatography method for analysis of phenolic acids, phenolic aldehydes, and furanic derivatives in brandies. Development and validation. *J. Sep. Sci.*, 26, 496-502.

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. Abstracts of the 4th Tannin Conference, P8, American Chemical Society (ACS), Philadelphia (E.U.A.). 22-26.

Canas S., Belchior A.P., Falcão A., Gonçalves J.A., Spranger M.I., Bruno de Sousa R., 2007. Effect of heat treatment on the thermal and chemical modifications of oak and chestnut wood used in brandy ageing. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, 22, 5-14.

Canas S., Casanova V., Belchior A.P., 2008. Antioxidant activity and phenolic content of Portuguese wine aged brandies. *Journal of Food Composition and Analysis*, 21, 626-633.

Canas S., 2015. Aguardentes vínicas envelhecidas. *Química enológica - métodos analíticos. Avanços recentes no controlo da qualidade de vinhos e de outros produtos vitivinícolas*, Capítulo 18.2, 741-771, Curvelo-Garcia A.S., Barros P. (Eds.), Publindústria, Edições Técnicas, Porto. ISBN 978-989-723-118-6.

Canas S., Caldeira I., 2015. Utilização de madeiras em Enologia. In: *Química enológica - métodos analíticos. Avanços recentes no controlo da qualidade de vinhos e de outros produtos vitivinícolas*, Capítulo 14, 565-619, Curvelo-Garcia A.S., Barros P. (Eds.), Publindústria, Edições Técnicas, Porto. ISBN 978-989-723-118-6.

Canas S., Caldeira, I., Anjos, O., Lino, J., Soares, A. e Belchior, A. P., 2016. Physicochemical and sensory evaluation of wine brandies aged using oak and chestnut wood simultaneously in wooden barrels and in stainless steel tanks with staves. *International Journal of Food Science and Technology*, 51, 2537–2545.

Canas, S., 2017. Phenolic composition and related properties of aged wine spirits: Influence of barrel characteristics. A review. *Beverages*, 3, 55–76.

Canas S., Caldeira I., 2017. Envelhecimento da aguardente vínica: tradição e inovação. *Enovitis*, 49, 22-27.

Canas S., Caldeira I., Belchior A.P., Spranger M.I., Clímaco M.C., Bruno de Sousa R., 2018. Chestnut wooden barrels for the ageing of wine brandies. *OIV*. 14 p.

Canas, S., Caldeira, I., Anjos, O., e Belchior, A.P., 2019. Phenolic profile and colour acquired by the wine spirit in the beginning of ageing: Alternative technology using micro-oxygenation vs traditional technology. *LWT-Food Science and Technology*, 111, 260- 269.

Canas S., Danalache F., Anjos O., Fernandes T.A., Caldeira I., Santos N., Fargeton L., Boissier B., Catarino S., 2020. Behaviour of low molecular weight compounds, iron and copper of wine spirit aged with chestnut staves under different levels of micro-oxygenation. *Molecules*, 25, 5266.

Canas S., Anjos O., Caldeira I., Fernandes T.A., Santos N., Lourenço S., Granja-Soares J., Fargeton L., Boissier B., Catarino S., 2022. Micro-oxygenation level as a key to explain the variation in the colour and chemical composition of wine spirits aged with chestnut wood staves. *LWT – Food Science and Technology*, 154, 112658.

Carvalho E., Canas S., Lisboa M. E., 2016. O Vinho de Carcavelos. Perspectiva histórica e produção na Quinta do Marquês de Pombal em Oeiras. 2ª Edição revista e documentada pelos autores. Câmara Municipal de Oeiras, Oeiras. ISBN 978-989-608-196-6. 137 p.

Casanova V., 2007. Atividade antioxidante de aguardentes Lourinhã. Influência das características da vasilha de madeira e do tempo de envelhecimento. Relatório de fim de curso de Engenharia Agronómica. Universidade Técnica de Lisboa-Instituto Superior de Agronomia. 50 p.

Chira, K.; Teissedre, P.-L., 2013. Relation between volatile composition, ellagitannin content and sensory perception of oak wood chips representing different toasting processes. *Eur. Food Res. Technol.*, 236, 735–746.

Chira, K. Teissedre, P-L., 2015. Chemical and sensory evaluation of wine matured in oak barrel: effect of oak species involved and toasting process. *Eur Food Res Tech.* 240, 533-547.

Coelho, E., Domingues, L., Teixeira, J. A., Oliveira, J. M., & Tavares, T., 2019. Understanding wine sorption by oak wood: Modeling of wine uptake and characterization of volatile compounds retention. *Food Research International*, 116, 249–257.

Coelho, E., 2020. Valorization of woods from wine ageing and development of methodologies for their reutilization. *Doutoramento em Engenharia Química e Biológica. Escola de Engenharia, Universidade do Minho.*

Deibner L., Jouret C., Puech J. L., 1976. Substance phénoliques des eaux-de-vie d'Armagnac. I. La lignin d'extraction et les produits de sa dégradation. *Ind. Alim. Agric*, 401-414.

del Álamo-Sanza, M., & Nevares, I., 2014. Recent advances in the evaluation of the oxygen transfer rate in oak barrels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62, 8892–8899.

Deret- Varcin E., 1983. Etude de la quantité du bois de trois types de chênes (rouvres, pédunculés et intermédiaires, en forêt de Morimond. *Ann. Sci. For.*, 40, 373-398.

Doussot F., Pardon P., Dedier J., De Jeso B., 2000. Individual, species and geographic origin influence on cooperage oak extractible content (*Quercus robur* L. and *Quercus petraea* Liebl.). *Analysis*, 28, 960–965.

Doussot F., De Jeso B., Quideau S., Pardon P., 2000. Extractives content in cooperage oakwood during natural seasoning and toasting; influence of tree species, geographic location, and single-tree effects. *J. Agric. Food Chem.*, 50, 5955–5961.

Dupouey J. L., Badeau V., 1993. Morphological variability of oaks (*Quercus robur* L., *Quercus petraea* (Matt) Liebl, *Quercus pubescens* Wild) in North-eastern France: preliminary results. *Ann. Sci. For.*, 50, 35-40.

Kerry I. Wilkinson, Gordon M. Elsey, Rolf H. Prager, Alan P. Pollnitz, e Mark A. Sefton, 2004. Rates of formation of cis and trans-Oak Lactone from 3-Methyl-4-hydroxyoctanoic Acid. *J. Agric. Food Chem.* 52, 4213-4218.

Es-Safi N., Cheynier V., Moutounet M., 2002. Role of aldehydes in the condensation of phenolic compounds with emphasis on food organoleptic properties. In: Proceedings of the XXI International Conference on Polyphenols, vol 1, 217,218, El Hadrami I. (Ed.), Marrakech, Morocco.

Fernandes T.A., Antunes A.M.M., Caldeira I., Anjos O., de Freitas V., Fargeton L., Boissier B., Catarino S., Canas S., 2022. Identification of gallotannins and ellagitannins in aged wine spirits: A new perspective using alternative ageing technology and high-resolution mass spectrometry. *Food Chemistry*, 132322.

Feuillat F., Keller R., 1997. Variability of oak wood (*Quercus robur* L., *Quercus petraea* Liebl.). Anatomy relating to cask properties. *Am. J. Enol. Vit.*, 48, 502-508.

Feuillat F., Moio L., Guichard E., Marinov M., Fournier N., Puech J. L., 1997. Variation in the concentration of ellagitannins and cis and trans-b-methyl-γ-octalactona extracted from oak wood (*Quercus robur* L., *Quercus petraea* Liebl.) under model wine cask conditions. *Am. J. Enol. Vit.*, 48, 509-515.

Garrido J. e Borges F., 2013. Wine and grape polyphenols-A chemical perspective. *Food Research International*, 54, 1844-1858.

Granja-Soares J., Roque R., Cabrita M.J., Anjos O., Belchior A.P., Caldeira I., Canas S., 2020. Effect of innovative technology using staves and micro-oxygenation on the sensory and odorant profile of aged wine spirit. *Food Chemistry*, 333, 127450.

Jaakkola P. e Yang G., 2011. Wood chemistry and isolation of extractives from wood. Literature study for BIOTULI project. Saimaa University of Applied Sciences. 47p.

Jeuring H. J., Kupperts 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., 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.

Jordão, A. M.; Ricardo da Silva, J. M.; Laureano, O., 2007. Ellagitannins from Portuguese oakwood (*Quercus pyrenaica* Willd.) used in cooperage: Influence of geographical origin, coarseness of the grain and toasting level. *Holzforschung* 2007, 61, 155–160.

Keller R., 1987. Différentes variétés de chênes et leur répartition dans monde. *Conn. Vigne Vin*, 21, 191,229.

Klumpers J., Janin G., Becker M., Lévy G, 1993. The influence of age, extractive content and soil water on wood ageing. *Phytochem.*, 36, 1249-1252.

Matricardi, L.; Waterhouse, A., 1999. Influence of toasting technique on color and ellagitannins of oakwood in barrel making. *Am. J. Enol. Vitic.*, 50, 519–526.

McCallum M. J., Lopes-Correia T. e Ricardo-da-Silva J., 2019. Chemical evaluation of Carcavelos fortified wine aged in Portuguese (*Quercus pyrenaica*) and French (*Quercus robur*) oak barrels at medium and hight toast. *OENO One*, 3, 561-572.

Mosedale G., Charrier B., Crouch B., Janin G., Savill P. S., 1996. Variation in the composition and content of ellagitannins in the heartwood of European oaks (*Quercus robur* and *Quercus petraea*). A comparison of two French forests and variation with heartwood age. *Ann. Sci. For.*, 53, 1005-1018.

Mosedale J. R., Puech J. L., Feuillat F., 1999. The influence on wine flavor of the oak species and natural variation of heartwood components. *Am. J Enol. Vit.*, 50, 503-512.

Mourgues J., Jouret C., Moutounet M., 1973. Détermination du taux d'oxygène dissous et du potentiel oxydo-réducteur des eaux-de-vie d'armagnac au cours de leur maturation. *Ann. Technol. Agric.*, 22, 75-90.

Nykanen L., Nykanen I., Moring M., 1984. Aroma compounds dissolved from oak chips by alcohol. In: *Progress in flavour Research*, 339-346, Adda J. (Ed.), Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam.

Nocera A., Ricardo da Silva J.M., Canas S., 2020. Antioxidant activity and phenolic composition of wine spirit resulting from an alternative ageing technology using micro-oxygenation: a preliminary study. *Oeno One*, 54, 485-496.

Oliveira-Alves S., Lourenço S., Anjos O., Fernandes T.A., Caldeira I., Catarino S., Canas S., 2022. Influence of the storage in bottle on the antioxidant activities and related chemical characteristics of wine spirits aged with chestnut staves and micro-oxygenation. *Molecules*, 27, 106.

Petersen R. C., 1984. The Chemical Composition of Wood. In: Rowell Roger M. ed. The chemistry of solid wood. *Advances in chemistry series 207*. Washington DC: American Chemical Society, Chapter 2. 57-126.

Polge H., Keller R., 1973. Qualité du bois et largeur d'accroissements en forêt de Tronçais. *Ann. Sci. For.*, 30, 91-125.

Portaria nº 57/2021 de 12 de março. Diário da República n.º 50/2021, Série I de 2021-03-12

Puech J.-L., Mourgues J., Mosedale J.R., Léauté R., 1998. Barrique et vieillissement des eaux-de-vie. In *Œnologie. Fondements Scientifiques et Technologiques*; Lavoisier Tec & Doc: Paris, France. 1110–1142.

Prata-Sena, M., Castro-Carvalho, B.M., Nunes, S., Amaral, B., Silva, P., 2018. The terroir of Port wine: two hundred and sixty years of history, *Food Chemistry*.257:388-398.

Ramirez, G. R., Lubbers, S., Charpentier, C., Feuillat, M., Voilley, A., & Chassagne, D., 2001. Aroma compound sorption by oak wood in a model wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(8), 3893–3897.

Regulamento (CE) nº 2019/787, do Parlamento Europeu e do Conselho de 17 de Abril de 2019. *Jornal Oficial da União Europeia*.

Ribéreau-Gayon, P., 1970. The determination of total phenolic compounds in red wines. *Analytica Chimica Acta*, 52, pp. 627-631.

Russell I., Stewart G., Bamforth C., Russell I., 2003. Whisky: Technology, production and marketing. Handbook of alcoholic beverages series. 384 p. Academic Press, London.

Sánchez-Gómez, R.; del Alamo-Sanza, M.; Nevares, I. Volatile composition of oak wood from different customised oxygenation wine barrels: Effect on red wine. *Food Chem.* 2020, *329*, 127181.

Sarni F., Moutounet M., Puech J. L., Rabier P. 1990. Effect of heat treatment of oakwood extractable compounds. *Holzforschung*, *44*, 461–466.

Soares, J., 2019. Influência do sistema de envelhecimento no perfil de compostos odorantes de aguardentes vónicas. Dissertação de Mestrado em Viticultura e Enologia. Universidade de Évora-Escola de Ciências e Tecnologias. 82 p.

Schwarz, M., Rodríguez-Dodero, M. C., Jurado, M. S., Puertas, B., Barroso, G., & Guillén, D. A., 2020. Analytical characterization and sensory analysis of distillates of different varieties of grapes aged by an accelerated method. *Foods*, *9*(3), 277.

T.E. Kramling e V. L. Singleton., 1969. An estimation of the non-flavanoid phenol in wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, *20*, 86-92.

Vitória, C. A. F., 2021. Aguardentes vónicas envelhecidas com diferentes tecnologias. Estudo da evolução do aroma durante a conservação em garrafa. Dissertação para obtenção de Grau de Mestre em Biotecnologia. Universidade Beira Interior. 95 p.

Vivas N., Glories Y., 1996. Role of oak wood ellagitannins in the oxidation process of red wines during aging. *Am. J. Enol. Vitic.* *47*, 103–107.




Vivas N, 2000. Sur la composition et la qualité de Q. robur L., provenant de différents régions du Sud-Ouest européen. *J. Sci. Tech. Tonnelerie*, *6*, 27-32.

OIV, 2019. Compendium of International Methods of Analysis of Spirited Beverages. 2ª Edição. Paris.

Zhang B., Cai J., Duan C., Reeves M. e He F., 2015. A Review of Polyphenols in Oak Woods. International Journal of Molecular Sciences. 6978-7014.

Anexos

Anexo I - Ficha técnica aguardente branca

			Emitido em: 2017-06-23 09:58:35 (Versão 1)			
Nº Processo: 2017/02366/01 Data Receção: 2017/06/07 Validade do Processo: 2018/12/31		Página 1 de 2				
V.Ref.: INOX 11 Lote: -						
**** CERTIFICADO DE CONTROLO DA QUALIDADE ****						
Produto: 03 Aguardente		Finalidade: 08 Registo de Aguardente				
Nº Registo: - Validade do registo: -		Cat. Produto: DO Porto - Aguardente para beneficiação e lotação				
<hr/>						
Entidade: 5103562730 DESTILDOURO - DESTILAÇÕES DO DOURO, LDA FOLGOSA QTA DE VALMOR 5110-672 VILA SECA AMM - PORTUGAL						
<hr/>						
Designações						
Ano/Idade: -		Tipo: - Doçura: -				
<hr/>						
Resultados de Análise Laboratorial						
Cod	Designação do Parâmetro	Resultado	Unidade	Método	Data	
33 2	Carbamato de Etilo	<LQ	50	µg/dm ³	MIVDP56-05	2017/06/14
74 2	Título Alcoométr. Vol.Bruto	77,30	% vol. (20°C)	OIV-B8-06	2017/06/08	
75 1	Acidez Total - AD	50	mg (ác.acético)/dm ³ alc.100%v	OIV-B8-12	2017/06/09	
76 1	Álcoois Superiores Totais	228	mg/100 cm ³ alc. 100% vol.	MIVDP55-09	2017/06/14	
77 1	Etanal	<LQ	9	mg/100 cm ³ alc. 100% vol.	MIVDP55-09	2017/06/14
78 1	Acetato de Etilo	34	mg/100 cm ³ alc. 100% vol.	MIVDP55-09	2017/06/14	
79 1	Metanol	73	mg/100 cm ³ alc. 100% vol.	MIVDP55-09	2017/06/14	
80 1	2-Butanol	<LQ	0,7	mg/100 cm ³ alc. 100% vol.	MIVDP55-09	2017/06/14
81 1	1-Propanol	26	mg/100 cm ³ alc. 100% vol.	MIVDP55-09	2017/06/14	
82 1	Isobutanol	45	mg/100 cm ³ alc. 100% vol.	MIVDP55-09	2017/06/14	
83 1	Álcool Alílico	<LQ	0,3	mg/100 cm ³ alc. 100% vol.	MIVDP55-09	2017/06/14
84 1	1-Butanol	0,5	mg/100 cm ³ alc. 100% vol.	MIVDP55-09	2017/06/14	
85 1	Álcoois Amílicos	156	mg/100 cm ³ alc. 100% vol.	MIVDP55-09	2017/06/14	
86 1	Ácido Cianídrico	<LQ	0,08	mg/dm ³	MIVDP50-01	* 2017/06/19
87 1	Relação 13C/12C	-25,2	o/oo		‡ 2017/06/19	
88 1	Razão Isotópica (D/H) 1	100,8	p.p.m.		‡ 2017/06/19	
89 1	Acidez Volátil - AD	40	mg (ác.acético)/dm ³ alc.100%v	OIV-B8-12	2017/06/09	
90 1	Acidez Fixa - AD	10	mg (ác.acético)/dm ³ alc.100%v	OIV-B8-12	2017/06/09	
93 1	Resíduo (Reg ² AD's)	1	l-típico/0-não típico	MIVDP53-01	* 2017/06/09	
96 1	Rel.1-Propanol/Isobutanol	0,6		MIVDP55-09	2017/06/14	
97 1	Rel.Álc.Amílicos/Isobutanol	3,5		MIVDP55-09	2017/06/14	
98 1	Cálcio (Ca) - AD	<LQ	0,2	mg/dm ³	MIVDP08-11	2017/06/14
99 1	Cobre (Cu) - AD	0,18	mg/dm ³	MIVDP09-11	2017/06/16	
100 1	Ferro (Fe) - AD	<LQ	0,10	mg/dm ³	MIVDP10-12	2017/06/14
147 1	Massa Volúmica - AD	0,86666	g/cm ³	OIV-B8-06	2017/06/08	
185 1	2-Metil-1-Butanol	28,3	mg/100cm ³ alc. 100% vol.	MIVDP55-09	2017/06/14	
186 1	3-Metil-1-Butanol	127,6	mg/100cm ³ alc. 100% vol.	MIVDP55-09	2017/06/14	
<hr/>						
Resultados de Análise Sensorial						
Cod	Característica	Cod	Resultado	Método	Data	
01	Limpidez	01	Límpido	MIVDP101-1-11	2017/06/09	
02	Cor	09	Incolor	MIVDP101-2-11	2017/06/09	
04	Aroma	02	Sem defeito perceptível	MIVDP101-3-11	2017/06/09	
05	Sabor	02	Sem defeito perceptível	MIVDP101-4-11	2017/06/09	
06	Defeito	99	Ausente	MIVDP101-5-11	2017/06/09	
10	Designação	09	Corresponde a AD própria para V.	MIVDP101-10-4	2017/06/09	
<hr/>						
Apreciações						
Aprec.Laboratorial: Análise físico-química NORMAL, relativamente aos parâmetros determinados.						
Apreciação Prova: Apresenta as características organolépticas previstas no Regulamento de Aguardentes.						
<hr/>						
Rua dos Camilões, 90 551-272 Paço da Régua	Tel. 254 329 138 Fax. 254 329 149	http://www.ivdp.pt e-mail: ivdp@ivdp.pt	Rua de Ferreira Borges nº27 4050-253 Porto	Tel. 22 267 16 00 Fax. 22 267 16 99	Contribuinte 591 176 080	
IVDP-I-STP 01 19						

Anexo II - Ficha de prova organolética das aguardentes do INIAV

Provedor	data							
	Amostras							
CARACTERÍSTICAS								
COR								
Citrino								
Palha								
Dourado								
Topázio								
Esverdeado								
AROMA								
Álcool								
Frutado								
Baunilha								
Madeira								
Ranço								
Especiarias								
Caramelo								
Queimado/Torrado								
Frutos secos								
Fumo/Cinzas								
Café								
Adocicado								
Herbáceo								
Caudas								
Acetato de etilo/Cola/Verniz								
Borracha								
OUTROS								
SABOR								
Doce								
Macio								
Queimante								
Adstringência								
Aspereza								
Amargo								
Corpo								
Untuosidade								
Evolução								
Complexidade								
Aroma de boca								
Persistência								
OUTROS								
APRECIÇÕES (nota 1 a 20)								
Aroma								
Sabor								
Geral								

*1- muito fraca, 2- fraca, 3- média, 4- forte, 5-muito forte

Anexo 2- Ficha de prova organolética de aguardentes

Anexo III - Resumo dos dados obtidos

Quadro A 1- Resumo dos dados da análise físico-química

tempo	madeira	queima	barrica	pH	Acidez total (mg ácido acético/L)	Acidez volátil (mg ácido acético/L)	Extrato seco (g)	Fenóis totais 280 nm (mg ácido gálico/L)	Não-flavonóides 280 nm (mg ácido gálico/L)	Flavonóides (mg ácido gálico/L)	a	b	l	Intensidade de cor (440 nm)	Intensidade de cor (445 nm)
12 meses	CP	QM	41	4,08	570,00	378	5,40	640,91	244,98	395,92	8,36	64,69	81,02	1,04	0,85
12 meses	CP	QM	37a	3,96	426,00	210	5,64	375,51	156,56	218,95	-0,15	41,39	90,34	0,57	0,42
12 meses	CP	QM	2a	4,13	420,00	300	6,32	518,80	204,06	314,74	4,89	57,62	84,71	0,90	0,73
12 meses	CP	QF	13b	3,97	504,00	312	5,48	595,91	224,98	370,92	7,99	65,39	81,52	1,15	0,89
12 meses	CP	QF	14b	3,89	516,00	318	3,36	597,48	254,19	343,29	6,96	63,60	82,87	1,07	0,83
12 meses	CP	QF	20a	3,96	486,00	312	5,48	862,09	346,69	515,39	15,78	78,34	74,97	1,60	1,41
12 meses	CF	QM	156	4,23	294,00	192	3,36	288,54	124,19	164,34	-1,10	33,54	92,86	0,37	0,27
12 meses	CF	QM	157	4,24	276,00	192	3,02	302,22	95,91	206,32	-1,68	26,16	94,73	0,31	0,17
12 meses	CF	QM	158	3,81	372,00	372	4,04	449,33	157,09	292,24	0,59	43,26	90,07	0,59	0,38
12 meses	CF	QF	74	4,09	390,00	234	4,64	370,12	203,41	166,71	-0,96	36,03	92,43	0,46	0,30
12 meses	CF	QF	75	4,21	360,00	186	4,34	376,96	148,80	228,16	1,32	46,42	89,04	0,65	0,46
12 meses	CF	QF	76	4,09	402,00	222	5,40	453,80	182,62	271,18	2,72	52,40	87,34	0,77	0,58
24 meses	CP	QM	41	4,43	1014,00	810	5,30	663,67	260,08	403,59	-1,51	10,10	97,82	1,08	0,99
24 meses	CP	QM	37a	4,44	924,00	744	7,76	478,02	198,08	279,95	-1,19	6,79	98,61	0,72	0,66
24 meses	CP	QM	2a	4,39	1026,00	834	5,78	1112,37	296,68	815,68	-1,62	12,53	98,05	1,38	1,27
24 meses	CP	QF	13b	4,38	1068,00	618	7,20	692,25	271,33	420,92	-1,63	13,05	97,96	1,38	1,27
24 meses	CP	QF	14b	4,33	1152,00	636	27,94	795,56	346,73	448,83	-1,77	14,68	96,79	1,57	1,45
24 meses	CP	QF	20a	4,33	1290,00	702	8,88	863,81	330,64	533,17	-1,84	17,47	96,01	1,88	1,73
24 meses	CF	QM	156	4,51	786,00	498	605,84	405,47	184,05	221,42	-1,00	5,88	99,42	0,63	0,58
24 meses	CF	QM	157	4,54	792,00	630	585,66	311,02	126,39	184,63	-0,78	3,95	98,95	0,46	0,42
24 meses	CF	QM	158	4,39	900,00	624	409,58	544,64	213,31	331,33	-1,17	7,22	99,23	0,80	0,73
24 meses	CF	QF	74	4,34	918,00	732	5,38	417,91	167,55	250,36	-1,00	5,98	99,36	0,59	0,55
24 meses	CF	QF	75	4,44	888,00	528	208,02	552,85	217,10	335,75	-1,40	10,15	97,87	1,07	0,99
24 meses	CF	QF	76	4,44	900,00	582	414,88	499,88	201,42	298,46	-1,37	9,03	98,16	0,99	0,91
tempo	madeira	queima	barrica	gal	HMF	furf	van	5mfurf	sg	ferul	elag	vanil	sgald	cfald	snald
12 meses	CP	QM	41	7,87	10,40	5,20	2,46	0,09	2,39	0,07	5,22	2,75	5,34	1,60	4,42
12 meses	CP	QM	37a	5,24	9,78	3,98	1,69	0,04	2,07	0,09	3,57	1,76	3,15	0,98	2,32
12 meses	CP	QM	2a	2,78	10,71	3,79	1,99	0,08	2,81	0,13	6,08	2,47	5,26	1,12	3,35
12 meses	CP	QF	13b	3,62	12,41	5,76	2,55	0,06	2,19	0,11	5,79	2,82	6,04	1,21	3,16
12 meses	CP	QF	14b	2,38	14,03	6,45	3,49	1,32	4,60	0,15	6,03	3,76	8,14	1,70	4,57
12 meses	CP	QF	20a	2,40	15,38	6,77	3,41	1,14	4,01	0,10	6,48	3,46	7,80	1,67	4,60
12 meses	CF	QM	156	0,59	4,02	3,08	1,63	0,43	1,88	0,10	3,66	2,55	2,27	1,41	1,53
12 meses	CF	QM	157	0,39	1,63	2,54	1,00	0,29	1,40	0,10	3,55	1,00	2,09	0,38	0,77
12 meses	CF	QM	158	1,37	9,85	4,35	2,32	0,75	2,75	0,11	4,57	2,30	5,27	0,76	2,02
12 meses	CF	QF	74	0,84	9,52	3,54	2,09	0,61	2,75	0,11	4,34	2,29	4,37	0,67	1,56
12 meses	CF	QF	75	0,56	5,01	2,82	1,67	0,51	2,15	0,09	4,81	1,75	3,89	0,53	1,34
12 meses	CF	QF	76	0,64	2,48	3,08	2,02	0,67	2,46	0,10	5,01	2,08	5,14	0,99	2,85
24 meses	CP	QM	41	13,47	14,03	6,61	1,25	0,32	3,90	0,17	6,51	4,03	7,78	2,54	7,55
24 meses	CP	QM	37a	8,72	13,89	5,19	1,00	0,15	2,48	0,16	5,46	2,35	4,45	1,44	3,69
24 meses	CP	QM	2a	8,81	17,23	5,36	1,12	0,26	3,59	0,21	9,41	3,85	7,70	2,08	5,94

tempo	madeira	queima	barrica	gal	HMF	furf	van	5mfurf	sg	ferul	elag	vanil	sgald	cfald	snald
24 meses	CP	QF	13b	10,35	15,79	6,87	3,58	0,19	3,51	0,39	7,72	3,92	7,98	2,02	4,31
24 meses	CP	QF	14b	14,34	17,89	7,75	4,54	0,28	5,31	0,18	10,21	5,26	10,67	2,79	7,38
24 meses	CP	QF	20a	14,23	19,59	8,16	4,81	0,27	5,24	0,18	10,40	4,91	11,22	2,89	7,85
24 meses	CF	QM	156	5,82	9,00	4,17	2,23	0,08	2,01	0,16	5,11	2,37	4,42	1,22	2,86
24 meses	CF	QM	157	5,49	8,25	3,43	0,79	0,07	1,46	0,18	5,46	2,00	3,44	0,67	1,58
24 meses	CF	QM	158	8,23	13,41	5,55	1,22	0,24	3,40	0,30	7,27	0,00	0,00	0,00	0,00
24 meses	CF	QF	74	6,87	10,81	4,34	0,91	0,18	2,63	0,23	5,71	0,00	0,00	0,00	0,00
24 meses	CF	QF	75	5,45	10,44	3,71	0,68	0,23	2,13	0,16	6,66	2,57	5,12	0,73	1,94
24 meses	CF	QF	76	5,76	10,40	3,78	1,16	0,27	2,91	0,22	6,30	2,87	6,23	1,29	3,72
tempo	madeira	queima	barrica	iso.but.	ac.isobu	but.	2-me-	isova.et	ac.isoa	hexan.e	trans-2-	oct.etil	ac.	linalol	ac.butanoic
12 meses	CP	QM	41	23,62	0	0,59	0,13	0,17	2,79	1,57	0,09	16,65	47,62	0,09	0,40
12 meses	CP	QM	37a	7,29	0	0,58	0,14	0,18	2,72	1,71	0,08	16,44	48,17	0,08	0,40
12 meses	CP	QM	2a	17,63	0	0,59	0,15	0,17	2,66	1,34	0,08	15,59	47,28	0,08	0,37
12 meses	CP	QF	13b	19,06	0	0,56	0,23	0,21	2,84	1,71	0,14	15,93	48,82	0,12	0,44
12 meses	CP	QF	14b	37,18	0	0,73	0,17	0,22	2,74	1,60	0,15	14,69	48,02	0,11	0,49
12 meses	CP	QF	20a	35,88	0	0,66	0,10	0,19	2,91	1,65	0,07	15,79	47,47	0,10	0,46
12 meses	CF	QM	156	3,46	0	0,46	0,13	0,20	2,54	1,40	0,10	17,02	48,25	0,08	0,39
12 meses	CF	QM	157	1,61	0	0,46	0,17	0,16	2,61	1,63	0,11	16,85	48,08	0,09	0,40
12 meses	CF	QM	158	10,62	0	0,56	0,14	0,18	2,81	1,53	0,07	17,18	47,94	0,09	0,41
12 meses	CF	QF	74	6,80	0	0,62	0,11	0,17	2,77	1,59	0,08	15,12	47,41	0,09	0,43
12 meses	CF	QF	75	5,23	0	0,66	0,20	0,18	2,80	1,64	0,08	16,60	48,44	0,10	0,40
12 meses	CF	QF	76	14,64	0	0,55	0,19	0,20	2,62	1,49	0,08	15,15	48,43	0,10	0,40
24 meses	CP	QM	41	29,37	0	0,60	0,09	0,20	2,67	1,78	0,06	15,71	202,01	0,13	12,71
24 meses	CP	QM	37a	13,47	0	0,54	0,15	0,20	2,68	1,66	0,07	14,35	190,15	0,11	12,51
24 meses	CP	QM	2a	17,68	0	38,77	0,05	0,13	1,86	1,02	0,05	10,24	148,98	0,08	8,61
24 meses	CP	QF	13b	22,11	0	0,53	0,09	0,19	2,26	1,50	0,08	12,21	170,85	0,13	10,65
24 meses	CP	QF	14b	21,14	0	0,63	0,10	0,18	2,10	1,42	0,06	10,54	203,08	0,14	8,81
24 meses	CP	QF	20a	20,84	0	9,77	0,08	0,17	2,09	1,32	0,06	10,34	200,01	0,13	8,32
24 meses	CF	QM	156	20,64	0	0,38	0,06	0,14	2,09	1,22	0,06	11,58	140,46	0,10	11,12
24 meses	CF	QM	157	22,69	0	0,43	0,12	0,14	2,16	1,56	0,08	12,62	151,73	0,09	12,51
24 meses	CF	QM	158	19,18	0	0,39	0,07	0,16	2,15	1,30	0,08	11,52	161,55	0,11	10,26
24 meses	CF	QF	74	18,72	0	0,35	0,06	0,15	2,00	1,17	0,06	12,08	177,51	0,09	10,68
24 meses	CF	QF	75	21,86	0	0,48	0,21	0,12	2,49	1,39	0,09	13,22	129,30	0,11	12,55
24 meses	CF	QF	76	20,96	0	0,40	0,07	0,15	1,99	1,42	0,07	12,40	126,21	0,11	11,59
tempo	madeira	queima	barrica	lactona	2-	lacton	4-metil-	etilguai	malato	propilg	eugenol	4-	4-	siringol	ac.
12 meses	CP	QM	41	0	3,30	0	0,03	0,04	45,42	0,03	0,42	0,06	0,20	0,09	0,16
12 meses	CP	QM	37a	0	2,90	0	0,04	0,05	43,42	0,04	0,40	0,07	0,25	0,08	0,15
12 meses	CP	QM	2a	0	4,01	0	0,03	0,05	10,72	0,05	0,35	0,06	0,25	0,09	0,15
12 meses	CP	QF	13b	0	3,23	0	0,04	0,08	51,35	0,04	0,46	0,08	0,29	0,11	0,16
12 meses	CP	QF	14b	0	3,17	0	0,05	0,07	58,89	0,04	0,50	0,08	0,28	0,14	0,15
12 meses	CP	QF	20a	0	3,62	0	0,04	0,05	64,08	0,04	0,51	0,06	0,23	0,13	0,16
12 meses	CF	QM	156	0	3,39	0	0,05	0,05	24,22	0,04	0,36	0,07	0,21	0,13	0,20
12 meses	CF	QM	157	0	3,21	0	0,04	0,06	23,27	0,04	0,34	0,06	0,21	0,08	0,20
12 meses	CF	QM	158	0	3,16	0	0,04	0,07	38,14	0,03	0,41	0,07	0,22	0,09	0,18
12 meses	CF	QF	74	0	3,66	0	0,04	0,05	64,95	0,03	0,54	0,07	0,21	0,10	0,21
12 meses	CF	QF	75	0	6,76	0	0,09	0,12	78,87	0,06	0,61	0,11	0,23	0,19	0,36
12 meses	CF	QF	76	0	7,19	0	0,09	0,13	88,45	0,05	0,66	0,10	0,24	0,15	0,42
24 meses	CP	QM	41	0,17	4,02	0,03	0,03	0,03	72,85	0,03	0	0,06	0,04	0,10	0,10
24 meses	CP	QM	37a	0,11	3,91	0,03	0,03	0,03	86,60	0,03	0	0,09	0,03	0,10	0,11
24 meses	CP	QM	2a	0,12	3,89	0,03	0,02	0,03	15,36	0,02	0	0,01	0,05	0,08	0,05
24 meses	CP	QF	13b	0,04	3,23	0,02	0,01	0,04	67,03	0,04	0	0,09	0,04	0,09	0,07
24 meses	CP	QF	14b	0,20	3,31	0,02	0,02	0,03	77,83	0,02	0	0,04	0,02	0,11	0,11
24 meses	CP	QF	20a	0,19	3,33	0,03	0,03	0,03	74,03	0,02	0	0,05	0,04	0,12	0,05
24 meses	CF	QM	156	0,18	3,16	0,00	0,01	0,03	28,99	0,03	0	0,03	0,02	0,07	0,08
24 meses	CF	QM	157	0,27	3,06	0,01	0,02	0,04	28,55	0,02	0	0,02	0,02	0,08	0,11
24 meses	CF	QM	158	0,27	2,94	0	0,02	0,04	46,23	0,02	0	0,04	0,02	0,08	0,08
24 meses	CF	QF	74	0,32	2,84	0,02	0,01	0,03	58,93	0,02	0	0,04	0,03	0,08	0,08
24 meses	CF	QF	75	0,29	7,84	0	0,01	0,04	120,42	0,01	0	0,07	0,04	0,10	0,29
24 meses	CF	QF	76	0,24	7,81	0	0,01	0,03	118,12	0,01	0	0,05	0,03	0,18	0,25

tempo	madeira	queima	barrica	ac.isovale	ac. Hexan.	guaiacol	alilsirin	acetovan
12 meses	CP	QM	41	0,38	0,56	0,02	0	0,14
12 meses	CP	QM	37a	0,37	0,55	0,02	0	0,07
12 meses	CP	QM	2a	0,36	0,50	0,03	0	0,08
12 meses	CP	QF	13b	0,38	0,55	0,03	0	0,32
12 meses	CP	QF	14b	0,37	0,54	0,02	0	0,29
12 meses	CP	QF	20a	0,38	0,57	0,02	0	0,25
12 meses	CF	QM	156	0,37	0,56	0,03	0	0,12
12 meses	CF	QM	157	0,39	0,58	0,03	0	0,10
12 meses	CF	QM	158	0,39	0,55	0,03	0	0,13
12 meses	CF	QF	74	0,42	0,63	0,03	0	0,16
12 meses	CF	QF	75	0,59	1,19	0,06	0	0,42
12 meses	CF	QF	76	0,63	1,19	0,06	0	0,51
24 meses	CP	QM	41	0,33	0,48	0,01	0	0,29
24 meses	CP	QM	37a	0,30	0,43	0,01	0	0,25
24 meses	CP	QM	2a	0,25	0,28	0,01	0	0,20
24 meses	CP	QF	13b	0,30	0,34	0	0	0,24
24 meses	CP	QF	14b	0,30	0,27	0,01	0	0,27
24 meses	CP	QF	20a	0,28	0,28	0,01	0	0,25
24 meses	CF	QM	156	0,27	0,30	0	0	0,19
24 meses	CF	QM	157	0,27	0,37	0	0	0,17
24 meses	CF	QM	158	0,27	0,26	0	0	0,20
24 meses	CF	QF	74	0,25	0,26	0,01	0	0,16
24 meses	CF	QF	75	0,48	0,77	0	0	0,52
24 meses	CF	QF	76	0,41	0,51	0	0	0,54

Quadro A 2- Resumo dos dados da análise sensorial

tempo	madeira	queima	barrica	citrino	palha	dourado	topazio	esverdeado	alcohol	frutado	floral	vanilina	madeira	ranço bom	especiarias
12 meses	CP	QM	41	0,50	1,72	1,33	0,89	0,56	2,00	2,28	1,61	1,72	2,00	0,50	1,17
12 meses	CP	QM	37a	1,33	2,11	1,00	0,33	0,33	2,22	2,22	1,78	1,67	1,44	0,33	1,11
12 meses	CP	QM	2a	0,33	0,33	2,22	1,67	0,78	2,00	1,44	1,33	1,44	1,89	0,67	1,11
12 meses	CP	QF	13b	0,33	0,72	2,39	1,11	0,94	2,11	2,11	1,50	1,44	1,67	0,72	1,00
12 meses	CP	QF	14b	0,22	0,44	2,44	2,11	1,00	2,11	1,78	1,44	2,56	1,89	0,78	1,89
12 meses	CP	QF	20a	0,33	0,33	2,56	1,78	1,11	2,11	2,44	1,67	2,33	2,56	0,78	1,33
12 meses	CF	QM	156	2,22	2,11	0,67	0,11	0,33	2,33	2,67	2,44	0,89	0,89	0,22	0,33
12 meses	CF	QM	157	2,00	2,33	0,44	0,11	0,56	2,22	2,33	1,33	1,22	1,33	0,44	0,56
12 meses	CF	QM	158	0,83	2,50	1,67	0,47	0,39	2,03	1,86	1,50	1,25	1,19	0,50	0,78
12 meses	CF	QF	74	0,67	2,67	0,89	0,00	0,89	2,33	1,33	1,56	2,11	1,44	0,56	1,00
12 meses	CF	QF	75	0,56	0,67	2,56	0,89	0,56	2,33	1,22	1,44	1,44	1,78	0,67	0,78
12 meses	CF	QF	76	0,67	1,11	2,78	0,78	0,33	3,00	2,11	1,11	2,33	1,44	0,44	1,00
24 meses	CP	QM	41	0,07	0,29	1,93	2,14	0,43	2,07	1,43	0,79	2,07	1,64	1,00	1,71
24 meses	CP	QM	37a	0,14	1,14	2,86	0,86	0,71	1,71	0,86	0,86	1,71	1,86	0,43	2,00
24 meses	CP	QM	2a	0	0,29	1,29	3,29	0,29	2,29	1,57	1,00	2,00	2,57	0,43	1,57
24 meses	CP	QF	13b	0	0,71	1,57	2,57	0,43	2,00	1,57	1,43	2,43	2,43	0,71	2,14
24 meses	CP	QF	14b	0	0,14	0,71	4,29	0,43	2,29	1,71	1,00	2,71	2,00	1,86	1,43
24 meses	CP	QF	20a	0	0,14	0,43	4,00	0,57	1,71	2,00	0,86	2,00	2,00	1,00	1,86
24 meses	CF	QM	156	0,14	1,57	2,57	0,43	0,29	2,00	1,14	0,57	1,00	1,00	0,14	1,14
24 meses	CF	QM	157	0,43	3,86	1,00	0	0,57	2,14	1,43	1,00	2,00	1,29	0,29	1,57
24 meses	CF	QM	158	0,00	0,43	3,43	1,43	0,43	2,29	1,00	1,14	2,00	1,29	1,14	1,43
24 meses	CF	QF	74	0,64	3,43	1,43	0,14	0,36	2,14	1,29	0,86	1,93	1,71	0,64	0,71
24 meses	CF	QF	75	0,00	0,57	2,86	1,57	0,29	3,00	1,00	1,14	1,14	1,43	0,86	1,00
24 meses	CF	QF	76	0,00	1,71	3,00	1,29	0,29	2,29	1,86	1,14	2,14	1,57	1,14	1,57

tempo	madeira	queima	barrica	caramelo	queimado	Frutos secos	fumo	Café	Adocicado	herbaceo	caudas	ac. etilo	Borracha	doce	macio
12 meses	CP	QM	41	1,22	0,94	1,56	0,89	0,56	1,56	0,61	0,17	0,44	0,00	2,35	2,67
12 meses	CP	QM	37a	1,11	0,89	1,33	0,56	0,56	1,78	0,44	0,00	0,33	0,00	2,33	2,67
12 meses	CP	QM	2a	0,89	1,11	1,56	0,89	0,67	1,56	0,44	0,00	0,56	0,44	1,78	2,22
12 meses	CP	QF	13b	1,11	0,67	1,17	0,94	0,28	1,56	0,78	0,06	0,56	0,00	2,61	3,06
12 meses	CP	QF	14b	1,33	1,11	1,56	1,22	1,00	2,56	0,56	0,00	0,56	0,00	3,00	3,33
12 meses	CP	QF	20a	2,44	1,44	1,44	1,56	0,56	1,44	0,56	0,00	0,33	0,00	2,78	2,78
12 meses	CF	QM	156	0,67	0,56	1,00	0,67	0,11	1,33	0,44	0,00	0,44	0,00	2,89	2,56
12 meses	CF	QM	157	1,00	0,33	0,33	0,56	0,56	1,00	0,78	0,00	0,33	0,00	2,50	2,33
12 meses	CF	QM	158	1,33	0,89	0,97	0,64	0,17	1,56	1,17	0,14	0,33	0,06	2,06	3,22
12 meses	CF	QF	74	1,78	0,44	1,11	0,56	0,22	1,56	0,44	0,00	0,56	0,00	2,78	2,56
12 meses	CF	QF	75	1,44	0,67	1,11	0,78	0,89	1,22	1,00	0,22	0,78	0,33	2,00	2,67
12 meses	CF	QF	76	1,22	1,44	1,33	0,44	0,33	2,44	0,67	0,22	0,33	0,00	2,44	3,22
24 meses	CP	QM	41	2,43	0,86	2,07	0,64	0,79	2,29	0,36	0,00	0,14	0,14	2,93	2,93
24 meses	CP	QM	37a	1,71	0,29	1,86	0,43	1,29	2,29	0,29	0,29	0,14	0,43	3,00	2,43
24 meses	CP	QM	2a	2,00	0,29	1,71	0,71	0,29	2,14	0,29	0,00	0,00	0,00	2,43	2,71
24 meses	CP	QF	13b	2,29	1,14	2,29	0,57	0,43	2,57	0,57	0,00	0,57	0,00	2,86	3,00
24 meses	CP	QF	14b	2,00	1,14	2,14	1,43	0,29	3,00	0,57	0,14	1,00	0,71	3,43	3,29
24 meses	CP	QF	20a	2,86	1,14	2,00	1,00	0,71	2,29	0,43	0,00	0,29	0,14	3,00	3,29
24 meses	CF	QM	156	1,00	0,57	0,86	0,57	0,14	2,29	0,29	0,00	0,14	0,00	2,71	3,00
24 meses	CF	QM	157	2,43	0,43	1,57	1,14	0,71	2,57	0,43	0,00	0,14	0,43	3,00	2,86
24 meses	CF	QM	158	2,00	1,00	1,43	0,57	0,14	2,57	0,14	0,29	0,29	0,00	3,43	3,29
24 meses	CF	QF	74	1,79	0,50	1,43	0,64	0,21	2,21	0,43	0,00	0,50	0,07	3,00	2,93
24 meses	CF	QF	75	1,57	1,57	0,57	1,29	0,43	1,43	0,71	0,29	0,57	0,71	2,86	2,43
24 meses	CF	QF	76	1,71	0,86	1,71	0,29	0,71	2,86	0,43	0,00	0,14	0,00	2,86	3,00
tempo	madeira	queima	barrica	queimante	adstringencia	Asperza	amargo	corpo	untuosidade	evoluçã o	complexidade	ar.boca	persistencia	AP AROMA	AP SABOR
12 meses	CP	QM	41	2,50	1,22	1,22	1,33	2,61	2,39	2,39	2,50	2,78	2,72	14,33	13,75
12 meses	CP	QM	37a	2,44	1,33	1,22	1,44	2,44	1,89	2,33	2,11	2,44	2,67	13,72	13,11
12 meses	CP	QM	2a	2,67	1,56	1,56	1,89	2,78	1,89	2,67	2,56	2,56	2,11	14,17	13,61
12 meses	CP	QF	13b	2,44	1,11	0,89	1,33	2,56	2,39	2,28	2,17	2,39	2,72	13,42	13,70
12 meses	CP	QF	14b	3,00	1,56	1,33	1,11	3,33	2,89	2,56	2,89	3,22	3,22	14,89	14,89
12 meses	CP	QF	20a	2,78	1,11	1,22	1,44	3,11	2,89	3,00	3,33	3,11	3,11	15,22	15,33
12 meses	CF	QM	156	2,44	1,00	0,89	0,89	2,22	1,78	1,67	1,67	2,11	2,33	12,78	12,78
12 meses	CF	QM	157	2,89	1,22	1,11	1,44	2,00	1,56	1,67	2,00	2,44	2,44	13,22	13,00
12 meses	CF	QM	158	2,39	1,08	0,86	1,14	1,89	2,11	2,00	1,89	2,22	2,33	10,67	13,19
12 meses	CF	QF	74	3,00	1,00	1,00	1,33	2,89	2,33	2,00	2,44	2,56	2,78	13,94	13,28
12 meses	CF	QF	75	2,78	1,56	1,22	1,00	2,89	2,33	2,44	2,67	2,67	2,78	13,33	13,33
12 meses	CF	QF	76	3,22	1,00	1,22	1,22	2,89	2,78	2,56	2,67	3,33	3,22	14,28	14,06
24 meses	CP	QM	41	2,50	1,21	1,36	0,71	3,00	2,29	2,57	2,50	2,79	3,07	13,18	13,39
24 meses	CP	QM	37a	2,29	0,71	1,00	1,57	2,29	2,00	2,14	2,14	2,43	2,57	12,93	13,50
24 meses	CP	QM	2a	2,14	1,00	1,00	1,43	2,86	2,43	2,71	2,71	2,86	3,00	12,57	13,57
24 meses	CP	QF	13b	2,71	1,43	1,71	0,86	2,71	1,86	2,71	2,71	3,00	3,14	13,57	14,57
24 meses	CP	QF	14b	2,57	1,57	1,00	0,86	3,14	2,43	3,14	3,00	3,14	3,29	16,00	14,71
24 meses	CP	QF	20a	2,43	1,00	1,14	1,14	3,00	1,86	2,86	3,00	3,00	3,00	14,43	15,07
24 meses	CF	QM	156	2,43	1,43	1,14	1,00	2,29	1,29	2,00	2,00	2,14	2,43	11,71	12,57
24 meses	CF	QM	157	1,86	1,43	0,71	0,57	2,43	2,00	2,43	2,29	3,00	2,43	12,79	13,93
24 meses	CF	QM	158	2,14	1,00	0,57	0,86	2,86	2,43	3,14	3,00	3,43	3,71	13,43	15,43
24 meses	CF	QF	74	2,86	1,29	1,07	1,21	2,71	2,64	2,00	2,29	2,57	3,07	13,50	13,93
24 meses	CF	QF	75	2,43	1,71	0,86	1,57	3,00	2,14	2,71	2,29	2,86	3,00	11,93	13,21
24 meses	CF	QF	76	2,14	1,43	0,57	0,71	2,86	2,86	2,57	2,29	2,71	2,86	13,21	14,71

tempo	madeira	queima	barrica	AP GERAL
12 meses	CP	QM	41	13,92
12 meses	CP	QM	37a	13,39
12 meses	CP	QM	2a	13,89
12 meses	CP	QF	13b	13,61
12 meses	CP	QF	14b	14,90
12 meses	CP	QF	20a	15,17
12 meses	CF	QM	156	12,83
12 meses	CF	QM	157	13,00
12 meses	CF	QM	158	13,28
12 meses	CF	QF	74	13,50
12 meses	CF	QF	75	13,22
12 meses	CF	QF	76	14,22
24 meses	CP	QM	41	13,36
24 meses	CP	QM	37a	13,21
24 meses	CP	QM	2a	13,43
24 meses	CP	QF	13b	14,07
24 meses	CP	QF	14b	15,57
24 meses	CP	QF	20a	14,64
24 meses	CF	QM	156	12,43
24 meses	CF	QM	157	13,57
24 meses	CF	QM	158	14,29
24 meses	CF	QF	74	13,75
24 meses	CF	QF	75	12,64
24 meses	CF	QF	76	14,29

