



JONNYS PAZ CASTRO

**ANÁLISES QUÍMICA E FÍSICA DE MADEIRAS
AMAZÔNICAS VISANDO O
ARMAZENAMENTO DE BEBIDA DESTILADA**

**LAVRAS - MG
2012**

JONNYS PAZ CASTRO

**ANÁLISES QUÍMICA E FÍSICA DE MADEIRAS AMAZÔNICAS
VISANDO O ARMAZENAMENTO DE BEBIDA DESTILADA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Madeira como matéria-prima, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Dra. Maria Lúcia Bianchi

Coorientador

Dr. Fábio Akira Mori

**LAVRAS - MG
2012**

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Castro, Jonnys Paz.

Análises química e física de madeiras amazônicas visando o armazenamento de bebida destilada / Jonnys Paz Castro. – Lavras : UFLA, 2012.

84 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2012.

Orientador: Maria Lúcia Bianchi.

Bibliografia.

1. Madeiras de espécies amazônicas. 2. Cromatografia gasosa-espectrometria de massa. 3. Barris. 4. Compostos fenólicos. 5. Termotratação. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 674.1

JONNYS PAZ CASTRO

**ANÁLISES QUÍMICA E FÍSICA DE MADEIRAS AMAZÔNICAS
VISANDO O ARMAZENAMENTO DE BEBIDA DESTILADA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Madeira como matéria-prima, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 29 de fevereiro de 2012

Dr. Fábio Akira Mori	UFLA
Dr. Cleiton Antônio Nunes	UFLA

Dra. Maria Lúcia Bianchi
Orientadora

**LAVRAS - MG
2012**

*Aos meus pais, Carlos e Vânia, pelo apoio e amor incondicional.
Aos meus irmãos, pela amizade e carinho.
À Blenda Naara, pelo carinho, amizade, apoio e amor.
À Ester, pela sua luz em minha vida.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo.

A minha família pelo amor e apoio incondicional.

À Universidade Federal de Lavras, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira e ao Departamento de Química, pela oportunidade concedida para a realização deste trabalho.

Ao Governo do Estado do Amazonas, à Secretaria de Estado de Ciência e Tecnologia - SECT/AM e à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Amazonas – FAPEAM pela bolsa de estudo concedida.

Aos pesquisadores, técnicos e funcionários da Coordenação de Tecnologia e Inovação no Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – COTI/INPA, pelo auxílio na realização deste trabalho.

À Empresa *Precious Woods Amazon* pela doação do material (madeiras) de estudo.

A professora Malu, pela orientação, paciência, ajuda e ensinamentos.

Ao professor Fábio Akira, pelos esclarecimentos e sugestões.

Ao Professor Cleiton Nunes pelo auxílio na realização da análise multivariada e esclarecimentos.

Aos técnicos de laboratório Claret (CTM) e Cris (DQI), por estarem sempre dispostos a ajudar na realização dos experimentos.

À Isabel, pela ajuda na realização das análises térmicas. Ao Allan na realização da análise elementar. E à Anelise na realização da análise U.V.- Vís.

Aos amigos Alessandra Fonseca, Cassiana, Caroline Sartori, Daniel Ferreira, Murilo Tosta e Pedro Sartori, pela ajuda na condução dos experimentos e pelos momentos de descontração.

Aos demais amigos e colegas que participaram dessa etapa da minha vida.

RESUMO

Foram estudadas as madeiras de angelim-pedra (*Hymenolobium petraeum* Ducke), cumarurana (*Dipteryx polyphylla* (Huber) Ducke), jatobá (*Hymenaea courbaril* L.) e louro-vermelho (*Nectandra rubra* (Mez) C.K. Allen), o objetivo geral deste trabalho foi identificar as principais substâncias provenientes da interação química entre a bebida (etanol) e a madeira de quatro espécies amazônicas para indicar o potencial dessas espécies para armazenamento de bebida destilada. As árvores de cada espécie foram coletadas em área de manejo florestal da fazenda Monte Verde da Empresa *Precious Woods Amazon*, localizada no município de Silves, Amazonas. Foi determinada a densidade básica e realizadas análises químicas (extrativos totais, lignina e minerais), análise elementar, análise por infravermelho, análises térmicas e determinação do teor de taninos dessas madeiras. Foi realizado, ainda, o termotratamento de corpos de prova e preparada uma solução hidroalcoólica, para realização da extração dos compostos da madeira. Os corpos de prova não termotratados e termotratados foram colocados em um recipiente de vidro juntamente com solução hidroalcoólica para a obtenção dos extratos nos tempos de 1, 2, 3 e 6 meses de armazenamento. Para comparação, corpos de prova da madeira de carvalho (*Quercus* sp.) foram submetidos as mesmas condições para o tempo 6 meses de armazenamento. Os extratos obtidos em diferentes tempos de armazenamento foram avaliados por espectrofotômetro UV-vis e em cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas (GC-MS). A densidade básica da madeira foi 0,615, 0,742, 0,789, 0,535 g/cm³ para o angelim-pedra, cumarurana, jatobá e louro-vermelho, respectivamente. A composição química estrutural e os componentes elementares da madeira tiveram diferença significativa, exceto para o teor de Nitrogênio. As madeiras estudadas foram similares nas análises térmicas e por infravermelho. A madeira do jatobá com granulometria de 60 *mesh*, extraído em etanol, apresentou o maior teor de tanino com 5,09%. Os diferentes extratos das espécies apresentaram o máximo de absorção próximo a 280 nm e conforme o tempo de armazenamento, os espectros tendem a aumentar sua absorção. Os principais compostos identificados na cromatografia foram observados nas madeiras termotratadas. As madeiras amazônicas, exceto o angelim-pedra, possuem potencial para o armazenamento de bebida destilada.

Palavras-chave: Madeiras de espécies amazônicas. Barris. Compostos fenólicos. Termotratamento. Cromatografia gasosa-espectrometria de massa.

ABSTRACT

Angelim-pedra (*Hymenolobium petraeum* Ducke), cumarurana (*Dipteryx polyphylla* (Huber) Ducke), jatobá (*Hymenaea courbaril* L.) and louro-vermelho (*Nectandra rubra* (Mez) CK Allen) were the woods studied, and the general objective of this work was to identify the main substances from the chemical interaction between the beverage (ethanol) and four woods amazonian species to indicate the potential of these species for distilled beverage storage.

The trees of each species were collected in forest management from Monte Verde farm of the Precious Woods Amazon Company, located in the city of Silves, Amazonas. Basic density and chemical analysis were determined (total extractives, lignin and minerals), elemental analysis, analysis by infrared, thermal analysis and tannin content determination of these woods. Also was held the thermal-treated woods samples and prepared a water-alcohol solution, to perform the extraction of wood compounds. The woods samples non-thermal-treated and thermal-treated were placed in a glass container together with water-alcohol solution to obtain the extract in times of 1, 2, 3 and 6 months of storage.

For comparison, woods samples of carvalho (*Quercus* sp.) underwent the same conditions for 6 months storage time. The extracts obtained at different storage times were evaluated by UV-vis spectrophotometer and in gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS). The wood basic density was 0.615, 0.742, 0.789, 0.535 g/cm³ for angelim-pedra, cumarurana, jatobá and louro-vermelho, respectively. The structural chemical composition and wood elemental components had significant difference, except for the Nitrogen content. The woods studied were similar in thermal analysis and by infrared.

The jatobá wood with a particle size of 60 mesh, extracted in ethanol, had the highest tannin content with 5.09%. The different extracts from species showed the maximum absorption near 280 nm as storage time, the spectra tend to increase their absorption. The main compounds identified in the chromatography were observed in the woods thermal-treated. The Amazonian woods, except angelim-pedra, have potential for distilled beverage storage.

Keywords: Amazonian wood species. Barrels. Phenolic compounds. Thermal-treated. Gas chromatography-mass spectrometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura dos principais compostos incorporados à bebida destilada.....	24
Figura 2	Cromatogramas obtidos utilizando uma solução padrão de 5 ppm e uma amostra de cachaça envelhecida	25
Figura 3	Área de coleta, Município de Silves - Amazonas	31
Figura 4	Esquema global da amostragem e análises realizadas	32
Figura 5	Divisão dos discos em cunhas	33
Figura 6	Corpos de prova e serragens das madeiras estudadas.....	34
Figura 7	Corpos de prova das madeiras: A - Não termotratada; B – Termotratada.....	40
Figura 8	Corpos de prova na solução hidroalcoólica	41
Figura 9	Extratos obtidos no período de 6 meses armazenamento: A - Não termotratados; B - Termotratados	42
Figura 10	Procedimentos na análise UV-Vis dos extratos	43
Figura 11	Espectros de FTIR das madeiras amazônicas: A – Com extrativos; B – Livre de extrativos.....	55
Figura 12	Curvas termogravimétricas das madeiras em atmosfera de Nitrogênio.....	57
Figura 13	Curvas de Calorimetria exploratória diferencial - DSC das madeiras em atmosfera de Nitrogênio	58
Figura 14	Teores de taninos das espécies nas diferentes granulometrias e solventes.....	61
Figura 15	Espectros U.V - visível dos extratos da solução hidroalcoólica da madeira do carvalho para 6 meses de armazenamento.....	63

Figura 16	Espectros U.V – visível dos extratos das madeiras não termotratada	64
Figura 17	Espectros U.V - visível dos extratos da madeira termotratada ...	65
Figura 18	<i>PCA</i> dos tratamentos e compostos da madeira do angelim-pedra comparados ao carvalho analisados no GC-MS	69
Figura 19	<i>PCA</i> dos tratamentos e compostos da madeira do cumarurana comparados ao carvalho analisados no GC-MS	71
Figura 20	<i>PCA</i> dos tratamentos e compostos da madeira do jatobá comparados ao carvalho analisados no GC-MS	73
Figura 21	<i>PCA</i> dos tratamentos e compostos da madeira do louro-vermelho comparados ao carvalho analisados no GC-MS	75

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1	Número de registro das amostras na xiloteca das madeiras estudadas.....	35
Quadro 2	Normas utilizadas para análise química das madeiras.....	36
Quadro 3	Condições cromatográficas.....	44
Quadro 4	Bandas e grupos funcionais referentes aos espectros de FTIR das madeiras	56
Tabela 1	Composição química do carvalho, amburana e bálsamo	26
Tabela 2	Resumo das análises de variância realizadas para a densidade básica das madeiras.....	47
Tabela 3	Densidade básica média das madeiras, desvio padrão e coeficiente de variação	48
Tabela 4	Valores de referencia da densidade básica da madeira amburana, bálsamo e carvalho.....	48
Tabela 5	Resumo das análises de variância realizadas para as variáveis da composição química das madeiras	49
Tabela 6	Composição química das madeiras, desvio padrão e coeficiente de variação	50
Tabela 7	Valores de referência para comparação da composição química das espécies.....	51
Tabela 8	Valores de referência dos teores de lignina e extrativos das madeiras de amburana, bálsamo e carvalho.....	51
Tabela 9	Resumo das análises de variância realizadas para as variáveis da composição elementar das madeiras.....	52
Tabela 10	Composição elementar das madeiras, desvio padrão e coeficiente de variação	54

Tabela 11	Resumo das análises de variância realizadas para o teor de taninos das madeiras	59
Tabela 12	Análise estatística do teor de taninos das madeiras nas diferentes granulometrias e solventes	60
Tabela 13	Porcentagem de área de cada pico cromatográfico dos principais compostos identificados no GC-MS dos extratos do angelim-pedra comparado ao carvalho (CAR)	68
Tabela 14	Porcentagem de área de cada pico cromatográfico dos principais compostos identificados no GC-MS dos extratos da cumarurana comparado ao carvalho (CAR).....	70
Tabela 15	Porcentagem de área de cada pico cromatográfico dos principais compostos identificados no GC-MS dos extratos do jatobá comparado ao carvalho (CAR)	72
Tabela 16	Porcentagem de área de cada pico cromatográfico dos principais compostos identificados no GC-MS dos extratos do louro-vermelho comparado ao carvalho (CAR)	74

LISTA DE ABREVIATURAS

TG	Análise Termogravimétrica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho
CHNS-O	Análise elementar
GC-MS	Cromatógrafo a Gás – Espectrômetro de Massas
UV-vis	Espectrofotometria na região do visível
CP	Corpo de prova
T1	Tempo de um mês de armazenamento
T2	Tempo de dois meses de armazenamento
T3	Tempo de três meses de armazenamento
T6	Tempo de 6 meses de armazenamento
NT	Não termotratado
T	Termotratada
λ_{max} .	Máxima absorção
CAR-T6-NT	Extratos do carvalho, 6 meses, não termotratada
CAR-T6-T	Extratos do carvalho, 6 meses, termotratada
PCA	Análise de Componentes Principais (<i>Principal Component Analysis</i>)
PC	Componentes Principais (<i>Principal Component</i>)
A.V.	Ácido vanílico
A.S	Ácido siríngico
A.V.M.E.	Ácido vanílico metil ester
A.S.M.E.	Ácido siríngico metil ester
AN.	Anisaldeído

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1	Efeito do armazenamento de bebida destilada em barris de madeira	18
2.2	Principais madeiras utilizadas para o armazenamento de bebida destilada	20
2.3	Compostos incorporados na bebida armazenada em barris de madeira	21
2.4	Características químicas da madeira para armazenamento de bebida destilada	25
2.5	Efeito do termotratamento das madeiras	27
2.6	Descrição das madeiras amazônicas	29
3	METODOLOGIA	31
3.1	Coleta do material	31
3.2	Preparo do material	33
3.3	Identificação anatômica macroscópica	34
3.4	Caracterização das madeiras	35
3.4.1	Determinação da densidade e análise química	36
3.4.2	Análise elementar e caracterização por infravermelho (FTIR)	36
3.4.3	Análises térmicas	37
3.4.4	Determinação do teor de taninos das madeiras	37
3.4.4.1	Obtenção da curva de calibração utilizando o ácido gálico como solução padrão	38
3.4.4.2	Fenóis totais	38
3.4.4.3	Fenóis residuais (não taninos)	39

3.4.5	Termotratamento da madeira	39
3.5	Preparo da solução hidroalcoólica e extração dos compostos da madeira	40
3.5.1	Caracterização por espectroscopia UV-Vis	43
3.6	Análises estatísticas	44
3.6.1	Análise multivariada dos resultados do GC-MS	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1	Densidade básica das madeiras	47
4.2	Composição química e elemental das madeiras	49
4.3	Análise de infravermelho	55
4.4	Análise térmica	56
4.5	Análise UV-Vis dos extratos	62
4.6	Avaliação dos resultados das análises por CG-MS	67
5	CONCLUSÃO	77
	REFERÊNCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

O Brasil possui uma produção de aproximadamente 1,5 bilhões de litros por ano de bebida destilada de cana-de-açúcar, demonstrando a importância deste produto para a economia nacional (ALCARDE; SOUZA; BELLUCO, 2010).

Esse produto pode ser comercializado após a destilação ou passar por um período de armazenamento em barris de madeira, antes de serem engarrafadas para o comércio.

O processo de armazenamento de bebidas destiladas em barris de madeira é uma prática que visa à melhoria das características sensoriais da bebida tais como cor, aroma e sabor. Essas características são adquiridas durante o processo de produção da bebida (matéria-prima, condições de fermentação, destilação, etc.) e, principalmente, quando estão armazenadas em barris de madeira por um determinado período. A madeira influencia positivamente na qualidade da bebida.

Por outro lado, a qualidade da madeira para confecção de barris é influenciada por uma série de variáveis, capazes de alterar as propriedades gustativas e olfativas, bem como a cor das bebidas (LEÃO, 2006).

Características como densidade, permeabilidade, presença de tilos e outras devem ser observadas em madeiras que são utilizadas para armazenamento de bebidas, assim como a composição química da madeira.

As madeiras utilizadas na confecção de barris para armazenamento de bebidas em alguns casos passam por tratamento térmico, que neste trabalho será denominado termotratamento. Esse tratamento é necessário para dar forma aos barris, além de ocasionar a degradação de polímeros, como polissacarídeos e polifenóis, permitindo o surgimento de novas substâncias aromáticas, que conferem um sabor diferenciado a bebida armazenada (LEÃO, 2006).

Atualmente a madeira mais utilizada para o envelhecimento de bebida destilada é o carvalho (*Quercus* sp.). Depois do carvalho, no Brasil, a cerejeira (*Amburana cearensis*) e o bálsamo (*Myroxylon peruiferum*) são as espécies mais utilizadas para o armazenamento de bebida destilada.

O Brasil possui uma grande diversidade florestal, principalmente no Norte do País, na Amazônia. Essa região abriga aproximadamente 2,5 mil espécies de árvores, cujas madeiras são diversificadas quanto à sua estrutura anatômica e propriedades tecnológicas (PAULA; ALVES, 1997). Porém, mesmo com todo esse potencial, limita-se à utilização de pouco mais de duas espécies nativas e outras exóticas para o armazenamento de bebidas.

Assim, o estudo de madeiras alternativas para a produção de barris é uma necessidade, e obter um conhecimento sobre as espécies madeireiras que possuímos, assim como sua caracterização tecnológica e sua influência no produto final será positiva para a indústria da tanoaria. A possibilidade de produção de barris para envelhecimento de bebidas produzidas com madeiras da Amazônia pode caracterizar um novo marco para a industrialização de certas espécies e uma nova fonte de matéria-prima para a confecção de barris, além da produção de bebidas diferenciadas.

No estudo de espécies de madeiras amazônicas, para a utilização na confecção de barris, o objetivo geral deste trabalho foi identificar as principais substâncias provenientes da interação química entre a bebida (etanol) e a madeira de quatro espécies amazônicas, para indicar o potencial dessas espécies para armazenamento de bebida destilada. Especificamente objetivou-se avaliar as características físicas e químicas das madeiras; influência do termotratamento na madeira; e influência do tempo de armazenamento.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

A produção de aguardente de cana e cachaça no Brasil atinge 1,5 bilhões de litros anuais, representando 87% da produção nacional de bebidas alcoólicas destiladas. O consumo médio *per capita* do brasileiro é de 9,4 L/ano. O setor emprega cerca de 450 mil trabalhadores e movimenta, internamente, US\$1,0 bilhão por ano (ALCARDE; SOUZA; BELLUCO, 2010).

A aguardente de cana é a bebida com graduação alcoólica de 38 a 54% v/v a 20 °C, obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.) ou pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, podendo ser adicionada de açúcares até 6 g L⁻¹, expressas em sacarose. A cachaça, entretanto, foi definida como sendo a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38 a 48% v/v a 20°C, obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar com características sensoriais peculiares, podendo ser adicionada de açúcares até 6 g/L, expressos em sacarose (BRASIL, 2005).

Além dos seus componentes principais, água e etanol, a aguardente de cana-de-açúcar apresenta, ainda que em baixas concentrações, componentes secundários formados principalmente durante a fermentação alcoólica e selecionados pelo processo de destilação e pela etapa de maturação do destilado (MIRANDA et al., 2008).

O processo produtivo da aguardente pode ser dividido em quatro etapas; preparação da matéria-prima, fermentação, destilação e envelhecimento (AQUINO et al., 2006a).

Geralmente, todas as etapas do preparo de bebidas destiladas são determinantes, e podem influenciar o desenvolvimento dos aromas, mas as bebidas recém-destiladas possuem gosto picante e odor pungente, sendo necessário o processo de descanso em barris de inox ou de madeira e

envelhecimento ou maturação em barris de madeira, para tornar desejável o seu aroma e paladar, e ainda, para desenvolver sua coloração típica. No caso das aguardentes, amostras envelhecidas foram melhores aceitas quando comparadas às amostras não envelhecidas (CARDELLO; FARIA, 1997, 1998, 2000).

2.1 Efeito do armazenamento de bebida destilada em barris de madeira

A qualidade das bebidas alcoólicas é julgada pela sua cor, aroma e sabor. Essas características sensoriais, além de dependerem da matéria-prima utilizada e das condições industriais de fermentação e destilação, estão, também, intimamente ligadas ao seu processo de envelhecimento (LEÃO, 2006).

A madeira dos barris desempenha um papel importante na qualidade final da aguardente de cana-de-açúcar. O armazenamento da bebida em barris de madeira após certo tempo influi na composição química, aroma, sabor e cor do destilado (MORI et al., 2003).

A mudança do aroma e do sabor da bebida maturada se deve a alterações na composição e na concentração dos seus compostos, as quais são causadas por extração dos compostos da madeira; quebra de suas macromoléculas e extração dos seus produtos; reações entre os compostos do destilado e da madeira; reação entre os próprios extrativos da madeira; reação entre os próprios componentes do destilado; e evaporação dos compostos voláteis. Dentre essas, destacam-se as três primeiras (MOSEDALE; PUECH, 1998).

O envelhecimento de vinhos e bebidas destiladas em barris de madeira é um processo usado para estabilizar a cor, a limpidez, melhorar e enriquecer as características sensoriais do produto, ou seja, para melhorar as suas características organolépticas (DE ROSSO et al., 2009a, 2009b; MADRERA et al., 2010).

No Brasil, a etapa de envelhecimento da aguardente é optativa, não sendo realizada sistematicamente devido ao tempo requerido pelo processo e aos custos introduzidos pelo armazenamento da bebida em barris por alguns anos. Porém, essa etapa é indispensável quando se deseja agregar qualidade e, conseqüentemente, valor a uma bebida destilada (MIRANDA et al., 2008).

Por meio do armazenamento em barris de madeiras, pode-se corrigir eventuais defeitos da fermentação e da destilação, melhorando assim o paladar das bebidas destiladas (MORI et al., 2003).

Como qualquer bebida destilada, a aguardente nova é transparente, adquirindo uma tonalidade vanilada após o armazenamento por algumas semanas em barril de madeira (MENDES et al., 2001).

Parazzi et al. (2008) verificaram o aumento nos teores médios dos compostos fenólicos conforme o tempo de armazenamento, nas aguardentes armazenadas em barris de madeira. Observou-se acréscimo expressivo nos seis primeiros meses. O aumento médio no teor dos compostos fenólicos foi de 45,1 mg.L⁻¹. Desse total, 56% foram incorporados à aguardente nos seis primeiros meses, ou seja, 25,4 mg.L⁻¹.

Essas mudanças nas características ocorrem, pois, durante o envelhecimento, são incorporadas à bebida substâncias oriundas da madeira, ocorrendo reações entre os componentes do destilado e os componentes extraídos da madeira (ABREU LIMA; MAIA; OLIVEIRA, 2005).

Segundo Leão (2006) o armazenamento de vinhos e destilados em barris de madeira proporciona sensíveis melhorias ao produto. Essas mudanças são decorrentes de uma série de reações químicas e físicas verificadas durante o tempo e as condições da estocagem. Dessa forma, durante a produção de bebidas envelhecidas, sua qualidade pode ser influenciada pelos seguintes fatores:

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

Tais modificações dependem, principalmente, do tempo de armazenamento, comumente denominado envelhecimento e do tipo de madeira empregada na fabricação dos barris utilizados (CARDELO; FARIA, 1997, 1998).

2.2 Principais madeiras utilizadas para o armazenamento de bebida destilada

O carvalho é a principal madeira utilizada para o envelhecimento de bebidas. O carvalho branco americano (*Quercus alba*) e o carvalho europeu (*Quercus robur* e *Quercus petraea*) são tradicionalmente usados na manufatura de barris para envelhecimento de bebidas devido às suas propriedades de dureza, flexibilidade e impermeabilidade à água, bem como pela liberação de extrativos necessários à maturação de bebidas alcoólicas, conferindo cor e aroma suave à bebida (MIRANDA; HORII; ALCARDE, 2006).

O carvalho é a madeira utilizada mundialmente para a confecção de barris para envelhecimento de bebidas destiladas, pois transfere compostos de aroma e sabor que tornam a bebida agradável ao paladar. Porém, dentre a ampla gama de espécies florestais nacionais, algumas delas já foram estudadas quanto à possibilidade de substituir o carvalho na construção de barris para

envelhecimento de aguardente e de cachaça (ALCARDE; SOUZA; BELLUCO, 2010).

As madeiras brasileiras amburana (*Amburana cearensis* (Fr. All.) A.C. Smith); bálsamo (*Myroxylon peruiferum* L.F.); jequitibá (*Cariniana estrellensis* (Raddi) Kuntze); jatobá (*Hymenaea* spp) e ipê – (*Tabebuia* spp.) incorporaram à aguardente compostos fenólicos presentes em bebidas envelhecidas em barris de carvalho (*Quercus* spp.) (DIAS; MAIA; NELSON, 1998).

As madeiras nativas que são utilizadas para envelhecimento de bebida destilada são principalmente amburana (*Amburana cearensis*) e o bálsamo (*Myroxylon balsamum* (L.) Harms.). Porém, outras espécies estão sendo utilizadas para suprir a demanda por bebidas envelhecidas. Estudos têm comprovado que algumas madeiras nativas podem ser utilizadas para o envelhecimento de bebidas, sendo comparadas ao carvalho (*Quercus* sp.).

De acordo com Alcarde, Souza e Belluco (2010) estudando o envelhecimento de bebidas em barris de madeira brasileira em comparação com o carvalho, verificaram similaridades na composição físico-química global das aguardentes envelhecidas nos barris das diferentes madeiras. A aguardente envelhecida na madeira de carvalho foi a que apresentou a melhor aceitação sensorial. Dentre as madeiras nacionais, ipê-roxo (*Tabebuia heptaphylla*), amendoim (*Pterogyne nitens*), cabreúva (*Mycrocarpus frondosus*), amburana (*Amburana cearensis*) e pereira (*Platycyamus regnelli*) foram aquelas que propiciaram as melhores qualidades sensoriais à aguardente.

2.3 Compostos incorporados na bebida armazenada em barris de madeira

Inúmeras transformações químicas encontram-se associadas ao processo de envelhecimento da aguardente, destacando-se: reações entre os componentes voláteis “não alcoóis” provenientes da destilação; extração direta de

componentes da madeira; decomposição de macromoléculas da madeira (lignina, celulose, hemiceluloses, etc.) e sua incorporação pela bebida; transformações dos materiais extraídos da madeira; reações dos componentes originais do destilado; evaporação de compostos voláteis através da madeira do recipiente empregado; formação de complexos moleculares estáveis entre os compostos secundários e água e/ou etanol; entre outros (NISHIMURA; MATSUYAMA, 1989).

A maturação de bebidas destiladas em barris de madeira é um procedimento bem conhecido, usado para fortalecer características sensoriais da bebida destilada. Além dos benefícios da lenta e constante microrreação do líquido, o envelhecimento em barris de madeira permite que as bebidas extraiam uma série de compostos fenólicos a partir da madeira (SILVA et al., 2009).

Os principais compostos extraídos da madeira dos barris pelos destilados durante o armazenamento são: óleos voláteis, substâncias tânicas, açúcares, glicerol, ácidos orgânicos não voláteis, e outros compostos classificados como compostos fenólicos de baixo peso molecular, que modificam o aroma, o sabor e a coloração da bebida (NISHIMURA; MATSUYAMA, 1989).

Piggot, 1989 e Puech (1983 apud MENDES et al., 2001) relatam que durante o armazenamento da bebida destilada em barril de madeira, observa-se um aumento progressivo no teor de extrato seco, dos quais os taninos e os compostos fenólicos provenientes da lignina chegam a representar até 40%. Sendo identificados numerosos aldeídos e ácidos fenólicos, como a vanilina, siringaldeído, coniferaldeído e sinapaldeído, em destilados alcoólicos envelhecidos em barris de carvalho. A lignina sofre uma alcoólise ácida à temperatura ambiente, formando a vanilina, siringaldeído, coniferaldeído e sinapaldeído.

Esses compostos são responsáveis pelas propriedades organolépticas de bebidas envelhecidas e pela qualidade do produto. Podem também ser usados

como indicadores de envelhecimento das bebidas. A determinação desse grupo de compostos é importante, pois são características de tipos e estilos de bebidas envelhecidas (AQUINO et al., 2006b).

Os principais compostos que influenciam as características das bebidas envelhecidas, identificados no carvalho (PUECH, 1978; VIVAS, 1998 apud LEÃO, 2006), (Figura, 1), são:

- a) Aldeídos fenólicos: hidróxi-benzoico: vanilina e siringaldeído; Hidróxi-cinâmico: coninferaldeído e siringaldeído.
- b) Ácidos fenólicos livres: os principais são: ácido vanílico, siringico, ferúlico, sinápico, ácido gálico e ácido elágico. Esses derivam da biossíntese de compostos fenólicos ou da oxidação de aldeídos fenóis. A origem do ácido elágico é proveniente da hidrólise dos elagitaninos e o ácido gálico da hidrólise dos galotaninos.
- c) Cumarinas: esses compostos derivam dos ácidos O-hidróxi-cinâmicos.

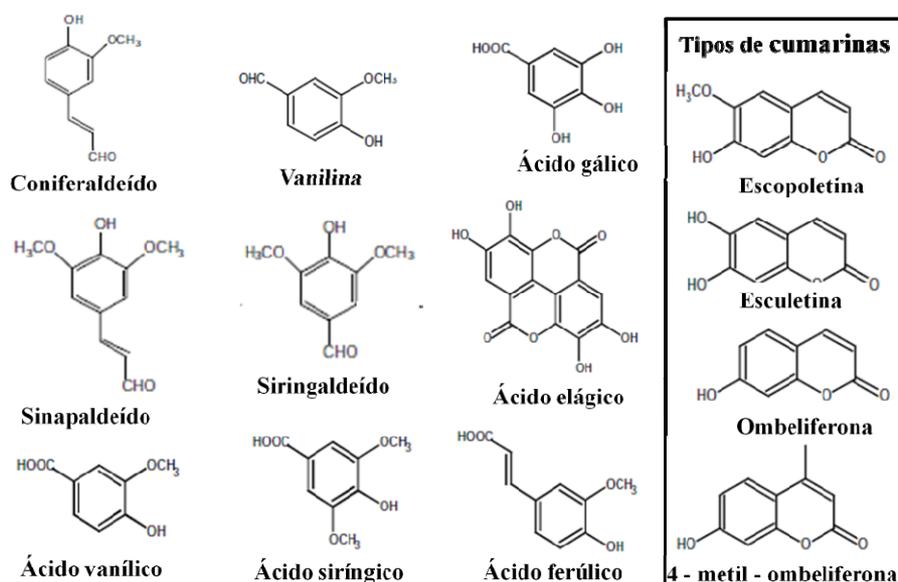
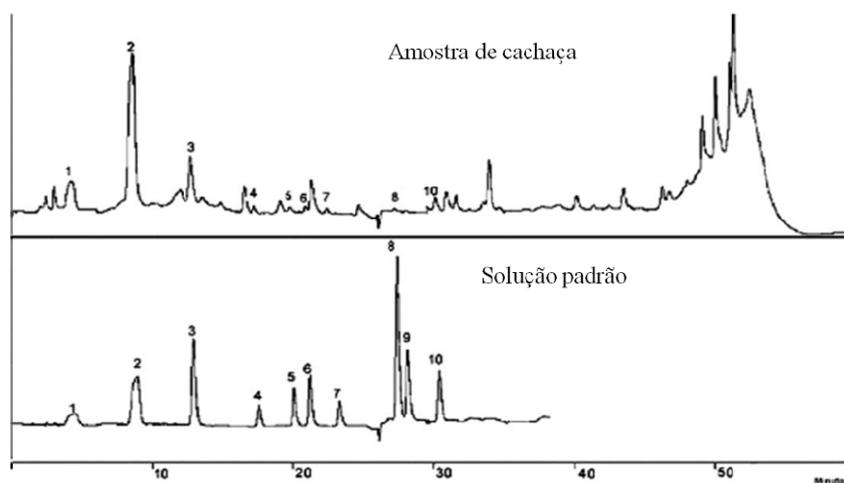


Figura 1 Estrutura dos principais compostos incorporados à bebida destilada
 Fonte: adaptado de Vivas (1998 apud LEÃO, 2006).

Os compostos de baixo peso molecular fenólicos: ácido gálico, ácido vanílico, ácido siríngico, vanilina; siringaldeído; coniferaldeído; sinpaldeído e cumarina, e os aldeídos furânicos: 5-hidroximetil-furfural (5-HMF) e furfural foram simultaneamente identificados por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção UV, Figura 2, em aguardentes de cana-de-açúcar de vários pequenos produtores do Estado do Ceará (Nordeste do Brasil), onde diferentes tipos de madeiras foram utilizados no envelhecimento de bebidas (AQUINO et al., 2006b).



(1) ácido gálico; (2) 5-hidroxi metil-furfural (5-HMF); (3) fúrfural; (4) ácido vanílico; (5) ácido siríngico; (6) de vanilina; (7) seringaldeído; (8) coniferaldeído; (9) sinapaldeído; (10) cumarina

Figura 2 Cromatogramas obtidos utilizando uma solução padrão de 5 ppm e uma amostra de cachaça envelhecida

Fonte: Adaptado de Aquino et al. (2006b)

2.4 Características químicas da madeira para armazenamento de bebida destilada

O cerne das madeiras é constituído de compostos da parede celular e constituintes menores. Os da parede celular são a celulose, hemiceluloses e lignina, e os constituintes menores são compostos fenólicos (taninos), ácidos graxos, minerais e outros (MOSEDALE; PUECH, 1998).

A quantidade da cada constituinte químico da madeira varia conforme a espécie, podendo influenciar na composição final da bebida armazenada em barris de determinada espécie de madeira. Valores de holocelulose (celulose e hemiceluloses), lignina, extrativos e minerais das principais madeiras utilizadas no armazenamento de bebidas no Brasil, encontrados por Mori et al. (2003), estão representados na Tabela 1.

Tabela 1 Composição química do carvalho, amburana e bálsamo

Madeiras	Composição química (%)			
	Holocelulose	Lignina	Extrativos	Minerais
Carvalho	65,22	25,9	10,47	0,52
Amburana	59,13	27,37	17,91	0,59
Balsamo	63,61	26,15	10,55	0,51

Fonte: Mori et al. (2003)

Durante o tempo em que a bebida fica armazenada em barris de madeira, a madeira sofre degradação pela ação do álcool e da água, sendo que os produtos dessa degradação passam para a bebida (SHREVE; BRINK, 1980).

Segundo Maga (1989), os compostos extraíveis da madeira originam-se de componentes estruturais celulares da fração lignina e polissacarídeos. Desses, por hidrólise da fração celulose, origina-se a D-glicose, enquanto que da fração hemicelulose, são originados hexoses, pentoses, ácidos e grupos acetil. Além dos componentes estruturais, outros compostos solúveis e insolúveis da madeira ficam disponibilizados para extração, como substâncias fenólicas, óleos voláteis (terpenos), ácidos graxos, carboidratos (glicose, frutose, sacarose, arabinose e rafinose) e compostos nitrogenados (proteínas/aminoácidos e alcaloides).

As hemiceluloses são os componentes estruturais da madeira mais suscetível à hidrólise hidroalcoólica (MAGA, 1989; MOSEDALE; PUECH, 1998). Durante a maturação do destilado as hemiceluloses, que são constituídas de xilose e outros açúcares, são ligeiramente degradadas em pentoses e hexoses, resultando no aumento na concentração de açúcares na bebida envelhecida (PUECH, 1988).

A lignina, que é formada por monômeros aromáticos, tem estreita relação com o desenvolvimento de aroma e sabor nos destilados envelhecidos, porque libera, para bebida, aldeídos aromáticos durante o período de maturação. Porém, apenas pequena fração da lignina é solúvel e, conseqüentemente, extraída durante o período de maturação (SINGLETON, 1995).

A lignina na sua forma natural não reage com a água, contrariamente aos seus derivados que, como as frações hemicelulose e celulose, possuem diferenciados graus de reatividade e solubilidade em água (MAGA, 1989; MOSEDALE; PUECH, 1998). A lignina sofre degradação, via etanólise, na presença de oxigênio, origina os aldeídos coniferaldeído e sinapaldeído e, sequencialmente, vanilina e seringaldeído, respectivamente, e formação correspondente dos ácidos ferúlico, sinápico, vanílico e siríngico (PUECH, 1981; PUECH et al., 1984).

Entre os principais grupos de moléculas provenientes da madeira, duas merecem destaque: primeiro os polifenóis de baixo peso molecular como os taninos ou benzoico e cinâmico derivados da degradação térmica de lignina e, segundo, compostos furânicos formado a partir da degradação de pentoses e hexoses (MADRERA et al., 2010).

Os taninos, que são um dos constituintes menores da madeira, são responsáveis pelo progressivo escurecimento da cor do destilado com o envelhecimento (SINGLETON, 1995).

2.5 Efeito do termotratamento das madeiras

O tratamento térmico de tostagem da madeira altera quantitativa e qualitativamente a fração de substâncias extraíveis durante a maturação de bebidas destiladas (FORLIN, 2005).

A aplicação de tratamentos térmicos na madeira, para posterior utilização na maturação de destilados conduz à alteração do perfil sensorial das bebidas aumentando o aroma, coloração e corpo, diminuindo a pungência e a acidez das bebidas (CHATONNET et al., 1999; PUECH, 1984).

O calor é necessário para dar forma ao tonel. Seu efeito gera uma flexibilidade às peças de madeira e permite que se curvem, originando sua forma

típica, para depois se efetuar a “cintragem” da barrica, com cintas metálicas. Existem diversas fontes de calor utilizadas durante esse processo, que vão desde a mais antiga e tradicional (o braseiro), mas que também pode ser efetuado a gás, por resistência elétrica, vapor d’água e, até mesmo, por ondas infravermelhas. É amplamente conhecido que o processo de queima tem grande influência sobre as propriedades físicas da madeira, proporcionando elasticidade, flexibilidade, contração, entre outras. Além disso, possui a capacidade de transformar e alterar a composição química das aduelas do tonel, após seu termotratamento (LEÃO, 2006).

O tratamento do barril com fogo pode causar termólise da celulose e das hemiceluloses, que se decompõem em açúcares, os quais, por sua vez, podem ser desidratados e degradados pela alta temperatura, originando os furanos e piranos presentes nos destilados envelhecidos (SEFTON; FRANCIS; WILLIAMS, 1990).

A degradação da lignina pelo calor, também, promove a formação de aldeídos mono e dimetoxi hidroxifenil e cetonas, sendo que as concentrações médias de aldeídos, especialmente os hidroxicinâmicos, são sempre superiores (DE SIMÓN; MUIÑO; CADAHÍA, 2010).

Leão (2006) estudando o efeito do termotratamento, temperatura de 175°C durante 120 min., em madeira de amburana (*Amburana cearensis*), bálsamo (*Myroxylon balsamum* (L.) Harms.) e de carvalho (*Quercus* sp.) verificou que o termotratamento proporcionou mudanças de natureza química nas madeiras, que foram capazes de alterar significativamente a composição das soluções hidroalcoólicas modelo de cachaça submetida às suas ações.

Madrera et al. (2010) estudando seis espécies, castanheira (*Castanea sativa* Miller), carvalho (*Quercus robur* L.), faia (*Fagus sylvatica* L.), freixo (*Fraxinus excelsior* L.), cereja (*Prunus avium* L.) e amieiro (*Alnus glutinosa* (L.) Gaertner), verificaram, em uma temperatura de 185 °C e dois tempos de

aquecimento, 20 e 60 min., que houve o aumento dos níveis de seringaldeído, vanilina, coniferaldeído, sinapaldeído, ácido vanílico e ácido siríngico em todas as madeiras estudadas. Essa é uma consequência da maior degradação de lignina em todos os casos.

O teor de extrativos totais da madeira sofre um decréscimo com a ação do termotratamento, devido, provavelmente, a volatilização de algumas classes de compostos e a degradação térmica de outros (LEÃO, 2006).

Aquino et al. (2005) afirmaram que a alta temperatura de aquecimento e o tempo de tratamento térmico afetam a distribuição e perfil dos compostos fenólicos em extratos de obtidos da madeira da amburana. Verificaram que o ácido gálico e as cumarinas foram significativamente afetados pela temperatura de queima da madeira. Os resultados mostraram, em temperatura de 150 °C, que o sinapaldeído e furfural representaram os maiores teores no total dos compostos fenólicos, seguido por coniferaldeído, ácido vanílico e seringaldeído, e 5-hidroximetilfurfural (5-HMF).

2.6 Descrição das madeiras amazônicas

As espécies madeireiras estudadas: angelim-pedra (*Hymenolobium petraeum* Ducke) – *Fabaceae*; cumarurana (*Dipteryx polyphylla* (Huber) Ducke) – *Fabaceae*; jatobá (*Hymenaea courbaril* L.) – *Fabaceae*; louro-vermelho (*Nectandra rubra* (Mez) C.K. Allen) - *Lauraceae* são utilizadas principalmente na construção civil. São altamente resistentes ao ataque de fungos apodrecedores, apresentam textura média e grã revesa, exceto o louro-vermelho, que possui grã regular. O louro-vermelho é a madeira que possui a menor densidade (0,52 a 0,75 g/cm³), caracteriza-se por ter aspectos semelhantes ao mogno e ao cedro. A cumarurana possui uma madeira moderadamente fácil de serrar e difícil de aplainar, é refratária ao tratamento com produtos químicos

hidrossolúveis. A madeira do jatobá possui um lenho pesado, resistente, muito sólido, durável e moderadamente difícil de ser trabalhada. Já o angelim-pedra possui uma madeira difícil de trabalhar, recebe bom acabamento, pouco resistente a térmitas, fácil de secar, podendo ocorrer empenamentos e rachaduras leves, moderadamente fácil de preservar, apresentando penetração parcial periférica do preservante (ÁVILA; SILVA; LEÃO, 2006; BRAGA, 1960; CLAY; SAMPAIO; CLEMENT, 2000; FEDALTO; MENDES; CORADIN, 1989; LOUREIRO; FREITAS; FREITAS, 1997; LOUREIRO; SILVA, 1968; LOUREIRO; SILVA; ALENCAR, 1979; MAINIERI; CHIMELO, 1989; RAMOS, 1992; RIZZINI, 1971; SANTOS, 1987; VASCONCELLOS et al., 2001).

3 METODOLOGIA

Os procedimentos realizados neste trabalho estão descritos nas subseções a seguir.

3.1 Coleta do material

As espécies estudadas foram; angelim-pedra (*Hymenolobium petraeum* Ducke); cumarurana (*Dipteryx polyphylla* (Huber) Ducke); jatobá (*Hymenaea courbaril* L.); e louro-vermelho (*Nectandra rubra* (Mez) C.K. Allen). As árvores de cada espécie foram coletadas na área de manejo no município de Silves, AM, na fazenda Monte Verde da empresa *Precious Woods Amazon* (Figura, 3).

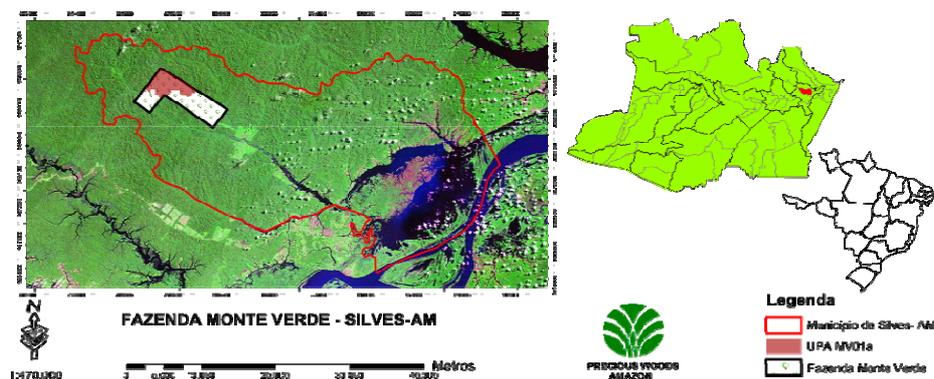


Figura 3 Área de coleta, Município de Silves - Amazonas

Foram coletados três indivíduos por espécie, exceto para cumarurana, da qual foram coletados apenas dois indivíduos. De cada indivíduo foi retirado um disco de aproximadamente 3,0 cm de espessura na base de cada tora.

O esquema global de preparo das amostras para as análises realizadas está exposto na Figura 4.

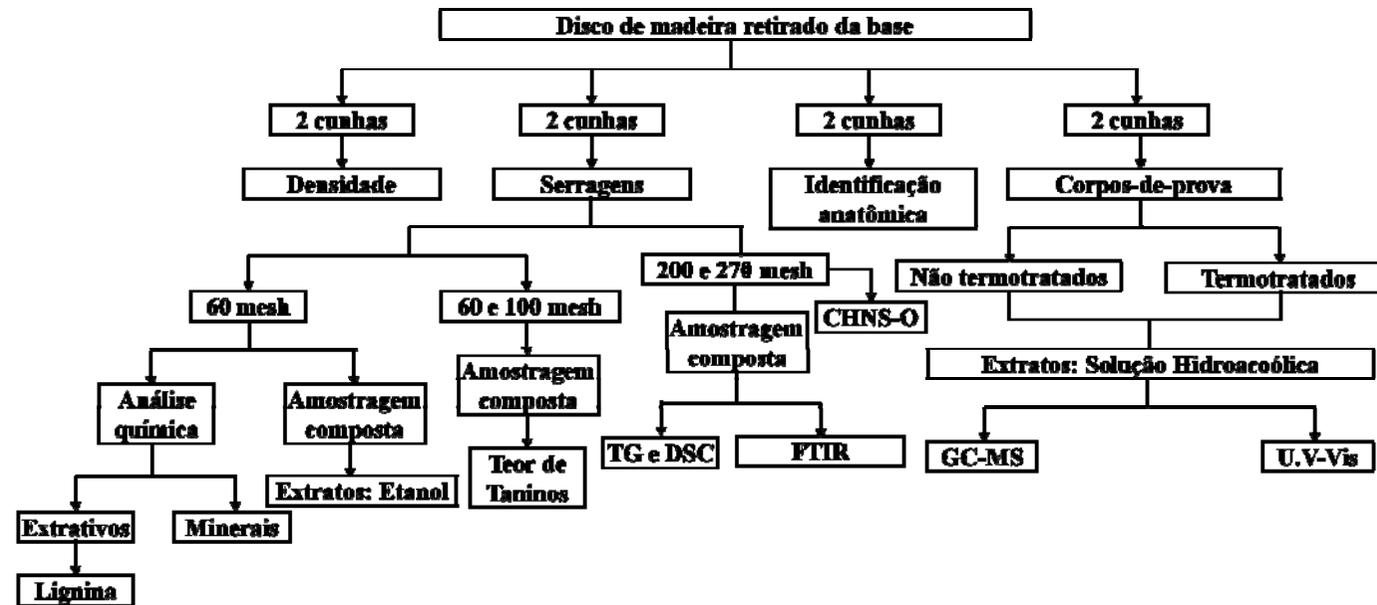


Figura 4 Esquema global da amostragem e análises realizadas

3.2 Preparo do material

Os discos foram subdivididos em cunhas (Figura, 5) . De cada disco foram duas cunhas opostas para a identificação anatômica macroscópica e para ensaios de determinação da densidade básica da madeira. Para as análises químicas, elementar, infravermelho, termogravimetria e determinação do teor de taninos foram separadas cunhas opostas para o preparo de amostras homogêneas.

Cunhas opostas foram separadas para obtenção de corpos de prova (CP) com dimensões nominais de 2 x 2 x 2 cm. Esses CP foram colocados em solução hidroalcolica e cachaça para análise dos compostos obtidos da interação líquido/madeira. Foram confeccionados, ainda, corpos de prova da madeira de carvalho (*Quercus* sp) .

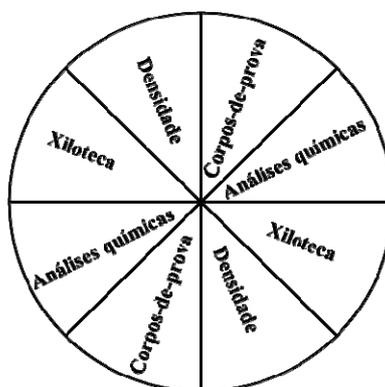


Figura 5 Divisão dos discos em cunhas

As cunhas destinadas as análises químicas da madeira foram transformadas em maravalhas e, posteriormente, em serragem, com auxílio de um moinho martelo e moinho tipo *Wiley*. Posteriormente as amostras foram classificadas a partir de um conjunto de peneiras de 40 a 60 *mesh*. Esses procedimentos foram realizados nos laboratórios e serraria da COTI/INPA. As serragens retidas na malha de 40 e 60 *mesh* e os corpos de prova, Figura 6,

foram embaladas e, então, enviadas para Laboratório de Anatomia da Madeira da Universidade Federal de Lavras - UFLA, Lavras - MG. Todas as análises, exceto a identificação anatômica e determinação da densidade, foram realizadas nos laboratórios da UFLA.

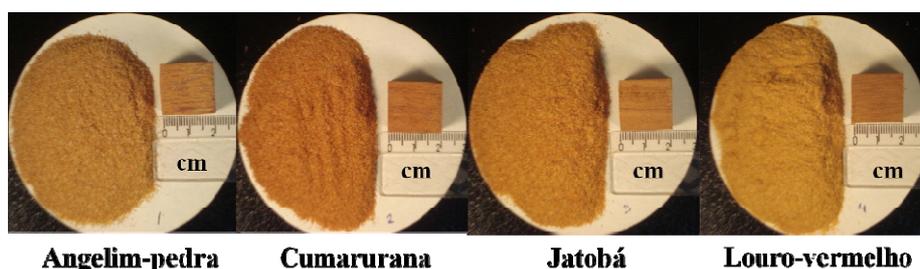


Figura 6 Corpos de prova e serragens das madeiras estudadas

As amostras que ficaram retidas na peneira de 40 *mesh* foram reduzidas em tamanhos menores em um moinho tipo *microWiley*. As partículas obtidas foram classificadas em peneiras de 40, 60, 100, 200 e 270 *mesh*.

As serragens obtidas foram acondicionadas em sala climatizada à temperatura de 20 ± 3 °C e umidade relativa $60 \pm 5\%$, aproximadamente. As serragens de granulometria de 60 *mesh* foram utilizadas nas análises químicas.

As amostras de 200 *mesh* foram utilizadas na análise de infravermelho e, as de 270 *mesh*, foram utilizadas nas análises térmicas e elementar.

Para a determinação do teor de taninos foram utilizadas as serragens com granulometria de 60 e 100 *mesh*.

3.3 Identificação anatômica macroscópica

A identificação foi realizada no Laboratório de Anatomia e Identificação da Madeira na Coordenação de Tecnologia e Inovação no Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – COTI/INPA. O método adotado para o procedimento

de identificação das amostras foi de confronto por comparação com literatura específica e outras amostras, previamente catalogadas, identificadas e padronizadas na referida instituição, fazendo-se uso de uma lupa do tipo conta-fio, com aumento 10x, para uma melhor observação dos tecidos lenhosos das espécies.

Após a identificação, as amostras foram registradas na xiloteca – COTI/INPA (Quadro 1).

Quadro 1 Número de registro das amostras na xiloteca das madeiras estudadas

Amostras	Número de registro	Nome vulgar	Nome Científico	Família
1	x-10468	louro-vermelho	<i>Nectandra rubra</i>	<i>Lauraceae</i>
2	x-10469	louro-vermelho	<i>Nectandra rubra</i>	<i>Lauraceae</i>
3	x-10470	louro-vermelho	<i>Nectandra rubra</i>	<i>Lauraceae</i>
4	x-10471	jatobá	<i>Hymenaeae courbaril</i>	<i>Fabaceae</i>
5	x-10472	jatobá	<i>Hymenaeae courbaril</i>	<i>Fabaceae</i>
6	x-10473	jatobá	<i>Hymenaeae courbaril</i>	<i>Fabaceae</i>
7	x-10474	cumarurana	<i>Dipteryx polyphylla</i>	<i>Fabaceae</i>
8	x-10475	cumarurana	<i>Dipteryx polyphylla</i>	<i>Fabaceae</i>
9	x-10476	angelim-pedra	<i>Hymenolobium petraeum</i>	<i>Fabaceae</i>
10	x-10477	angelim-pedra	<i>Hymenolobium petraeum</i>	<i>Fabaceae</i>
11	x-10478	angelim-pedra	<i>Hymenolobium petraeum</i>	<i>Fabaceae</i>

3.4 Caracterização das madeiras

Nos itens que sucedem estão descritos os procedimentos para a caracterização das madeiras estudadas. Assim como o termotratamento dos corpos de prova para a obtenção dos extratos.

3.4.1 Determinação da densidade e análise química

Para determinação da densidade básica foi utilizada a NBR 11941, norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (2003).

As análises químicas para quantificação da lignina, componentes secundários totais (extrativos) e constituintes inorgânicos (minerais) das madeiras foram realizadas conforme as normas da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel - ABTCP (1974), (Quadro 2).

Quadro 2 Normas utilizadas para análise química das madeiras

Ensaio químico	Normas (ABTCP,1974)
Extrativos totais - EXT. (%)	M3/69
Lignina insolúvel - LIG. (%)	M70/71
Minerais – MIN. (%)	M11/77

A percentagem de polissacarídeos (holocelulose) foi determinada por diferença, conforme a Equação 1.

$$\text{Holocelulose (\%)} = 100 - \text{LIG. (\%)} - \text{EXT. (\%)} - \text{MIN. (\%)} \quad (1)$$

3.4.2 Análise elementar e caracterização por infravermelho (FTIR)

A análise elementar (CHNS-O) foi realizada em um analisador elementar modelo VARIO MICROCUBE ELEMENTAR, seguindo a metodologia descrita por Paula et al. (2011).

Para a análise na região do infravermelho realizou-se amostragem composta, a partir da mistura e homogeneização do material de cada indivíduo por espécie, ou seja, foi utilizada uma amostra composta, representativa, de cada espécie. Foram utilizados aproximadamente 3 mg de amostra com e livre de extrativos e brometo de potássio (KBr). Posteriormente, a mistura foi prensada

em uma prensa hidráulica para a confecção de pastilhas. Os espectros na região do infravermelho das amostras de madeira foram obtidos em um espectrofotômetro Digilab série Excalibur, (resolução de 4 cm^{-1} com 8 acumulações).

3.4.3 Análises térmicas

Para a análise térmica da madeira foi utilizada amostragem composta conforme descrito anteriormente. A análise Termogravimétrica - TG foi realizada em um aparelho Shimadzu-DTG 60AH. Foram utilizados aproximadamente 4 mg de cada amostra, submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min^{-1} , à temperatura inicial de 30 °C até temperatura final de 550 °C , sob fluxo de nitrogênio (50 mL.min^{-1}). A análise de Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC foi realizada em aparelho Shimadzu DSC 60A. No DSC foi utilizada a mesma taxa de aquecimento, fluxo de nitrogênio, temperatura inicial e final do TG, porém, com massa de aproximadamente 2 mg.

3.4.4 Determinação do teor de taninos das madeiras

Foram preparados extratos utilizando aproximadamente 200 mg de madeira seca e moída, amostragem composta, os quais foram extraídos, separadamente, em 10 mL de metanol 70% e etanol a 70% em decocção a frio e agitação constante por um período de 4 horas, segundo metodologia descrita por Castro et al. (2009). O extrato foi filtrado em papel filtro e o volume completado para 10 mL.

3.4.4.1 Obtenção da curva de calibração utilizando o ácido gálico como solução padrão

Para o preparo da solução padrão, foi utilizado 0,1 g de ácido gálico diluído em 50 mL de etanol absoluto (Solução mãe 1). Dessa mistura transferiu-se 5 mL para balão volumétrico de 50 mL, sendo o volume completado com etanol absoluto (solução intermediária).

Foram retiradas alíquotas crescentes de: 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,1; 1,3; e 1,5 mL. Essa da solução intermediária, nos 9 pontos, tiveram o volume de cada ponto completado para 2 mL (Solução padrão 1 a 9).

Para obtenção da curva foram utilizados 0,5 mL da solução padrão, nos 9 pontos, acrescentados de 2,5 mL de Folin-Ciocalteu a 10% (v/v) e 2,0 mL de solução de carbonato de cálcio a 4% (m/v).

Após 30 minutos de reação foram realizadas as leituras em um espectrofotômetro de UV-Vis, marca VARIAN, modelo Cary 50 Probe, a 750 nm.

3.4.4.2 Fenóis totais

O doseamento de fenóis totais foi realizado seguindo metodologia de Folin-Ciocalteu, com algumas modificações (WATERHOUSE, 2002).

Foram transferidos 0,5 mL do extrato bruto para um tubo de ensaio, adicionando-se 2,5 mL de reagente Folin-Ciocalteu a 10% (v/v) e 2,0 mL de solução aquosa de carbonato de sódio a 4,0% (m/v).

Após 30 minutos foi realizada a leitura da absorbância no espectrofotômetro a 750 nm, sendo as amostras processadas em triplicata. O teor de fenóis totais (FT) foi determinado por interpolação da absorbância das amostras contra curva de calibração construída com padrões de ácido gálico.

3.4.4.3 Fenóis residuais (não taninos)

Em *erlenmeyer* de 250 mL foram misturados 6 mL do extrato bruto, 10 mL de água destilada e 1 g de caseína. Essa mistura foi mantida sob agitação por um período de 2 horas, para que ocorresse a complexação dos taninos por meio das ligações tanino-proteína. Após a agitação, a mistura foi filtrada em papel filtro *Whataman* de 9 mm, para balão volumétrico de 25 mL, adicionando ao filtrado água destilada até completar o volume.

Foram transferidos para tubo de ensaio 0,5 mL dessa solução, acrescentados 2,5 mL de solução de *Folin-Ciocalteu*, *Sigma-Aldrich*, 10% (v/v) e 2,0 mL de carbonato de sódio 4,0% (m/v). Após 30 minutos mediu-se a absorbância em espectrofotômetro no comprimento de onda de 750 nm, sendo as amostras processadas em triplicata.

O cálculo dos teores de taninos nas amostras foi determinado conforme a Equação 2.

$$T.T. (\%) = F.T. (\%) - F.R. (\%) \quad (2)$$

onde:

T.T. (%) = Teor de Taninos

F.T. (%) = Fenóis Totais

F.R. (%) = Fenóis Residuais

3.4.5 Termotratamento da madeira

Os corpos de prova foram submetidos ao termotratamento em estufa, com uma temperatura constante de 200 °C, durante 120 minutos (Figura, 7).

Esses corpos de prova foram deixados em contato com a solução hidroalcoólica (SH) para a extração dos compostos da madeira.

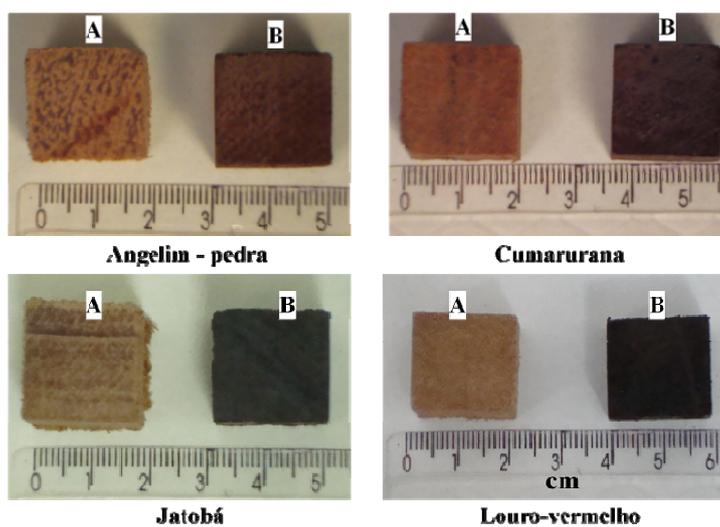


Figura 7 Corpos de prova das madeiras: A - Não termotratada; B – Termotratada

3.5 Preparo da solução hidroalcoólica e extração dos compostos da madeira

Foi preparada uma solução hidroalcoólica (SH) para simular a bebida destilada (cachaça), constituída de etanol absoluto e água deionizada, com 38% de etanol v/v e pH 5,3, para realização da extração dos compostos da madeira.

Os corpos de prova termotratados (T) e não termotratados (NT) foram secos em estufa a $103 \text{ C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Após esse período de secagem esses foram colocados em um recipiente de vidro juntamente com 100 mL de solução hidroalcoólica para que houvesse a interação líquido/madeira de cada espécie para obtenção do extrato, (Figura, 8).



Figura 8 Corpos de prova na solução hidroalcoólica

Os corpos de prova ficaram nos recipientes durante o período 1, 2, 3 e 6 (T1; T2; T3; e T6) meses de armazenamento, em temperatura ambiente. A solução hidroalcoólica e a madeira ficaram em recipiente específico quanto ao tempo de armazenamento, ou seja, um recipiente para cada período. A madeira do carvalho não termotratada e termotratada foram avaliadas somente no período de 6 meses na solução hidroalcoólica (CAR-T6-T e CAR-T6-NT).

Após cada período de armazenamento os corpos de prova foram retirados, ficando somente a solução com os compostos extraídos da madeira, (Figura, 9).

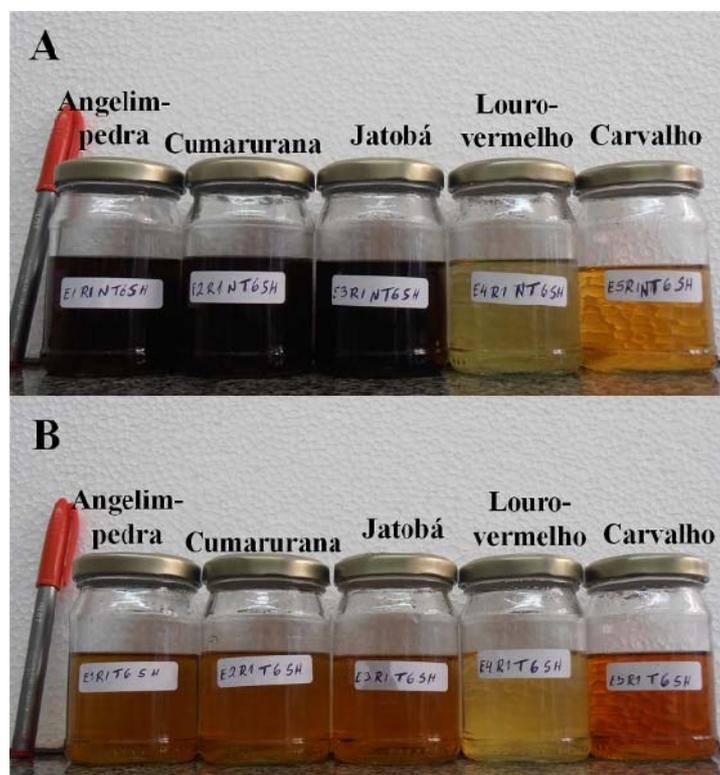


Figura 9 Extratos obtidos no período de 6 meses armazenamento: A - Não termotratados; B - Termotratados

Outro extrato foi obtido a partir da mistura de serragens de madeiras com granulometria de 60 *mesh*, não termotratada, em 100 mL de etanol absoluto. Essa mistura permaneceu sob agitação constante por um período de 24 horas. Nesse caso foram utilizadas as amostras compostas de cada espécie, não sendo utilizadas amostras da madeira de carvalho. O extrato obtido foi filtrado em papel filtro.

Em seguida foram retiradas alíquotas dos extratos para avaliar a qualidade das madeiras ensaiadas quanto às características químicas da solução.

3.5.1 Caracterização por espectroscopia UV-VIS

Os espectros eletrônicos de absorção para as amostras, na região de 200 a 800 nm, foram coletados em um espectrofotômetro UV-vis, UV-1800, *Shimadzu* com resolução de 1 nm com o auxílio do *software* UVProbe 2.33 e utilizando-se de cubetas de quartzo (Figura 11). Com a finalidade de normalizar os resultados, quando necessário as amostras foram diluídas em água. Os extratos obtidos da madeira do angelim-pedra, cumarurana e jatobá não termotratadas foram diluídas 100x v/v e os demais extratos 25x v/v com o objetivo de se ajustar os valores de absorbâncias.

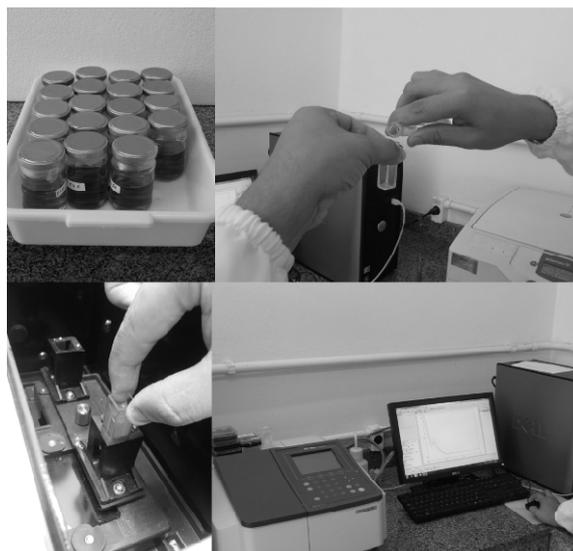


Figura 10 Procedimentos na análise UV-Vis dos extratos

3.5.2 Qualificação dos principais compostos dos extratos da solução

Os diferentes extratos obtidos foram avaliados por cromatografia de fase gasosa em cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas (GC-MS,

Shimadzu, QP2010) utilizando uma coluna capilar, com as condições cromatográficas descritas no Quadro 3.

Quadro 3 Condições cromatográficas

Coluna	
Nome: Rtx-5MS	Espessura: 0,25 μm
Comprimento: 30 m	Diâmetro: 0,25 mm
Temperatura do injetor	220 $^{\circ}\text{C}$
Modo de injeção	Split
Pressão Constante	71 Pa
Gás de arraste	Hélio
Fluxo	1mL.min ⁻¹
modo SCAN	45-500 m/z
Programa de Temperatura do Forno	
Temperatura	Tempo
60 a 240 $^{\circ}\text{C}$	3 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$
240 $^{\circ}\text{C}$	7 min

3.6 Análises estatísticas

Foram determinadas as estatísticas descritivas: média, desvio padrão e coeficiente de variação C.V(%).

O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado - DIC, utilizando 6 repetições e 4 tratamentos, para a determinação de densidade, análise química e elementar. Para análise do teor de taninos foi utilizado DIC em esquema fatorial do tipo 4x2x2 (Espécies, Granulometria e Solvente), com três repetições.

Os testes de *Bartlett* e *Shapiro-Wilk* foram realizados para verificar a homocedasticidade da variância e a normalidade da distribuição dos erros experimentais, respectivamente. Para as variáveis que não atenderam aos pressupostos da experimentação, homocedasticidade e normalidade, foram aplicadas diferentes transformações matemáticas.

Os dados foram submetidos à análise de variância. O teste paramétrico F, foi utilizado ao nível de 5% de significância, e para comparação múltipla das

médias o teste Scott-Knott foi utilizado, ao nível de 95% de probabilidade, quando o teste F apresentou significância.

Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando-se o *software* R 2.11.0 (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2008).

3.6.1 Análise multivariada dos resultados do GC-MS

A Análise de Componentes Principais (*PCA*, do inglês, *Principal Component Analysis*) é uma ferramenta estatística multivariada que permite extrair, de um determinado conjunto de dados, informações relevantes para o seu entendimento. Esse conjunto de dados é caracterizado por apresentar dados quantitativos para diversas variáveis obtidas para diferentes amostras. As variáveis podem ser, por exemplo, características físico-químicas, dados cromatográficos e dados espectroscópicos. A aplicação da *PCA* a esse tipo de conjunto de dados permite explorar os resultados, a fim de verificar a existência de similaridades ou diferenças entre as amostras que, por sua vez, corresponderão às semelhanças ou diferenças na composição química das amostras. A *PCA* visa reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados original, preservando a maior quantidade de informação (variância) possível. Essa redução é obtida por meio do estabelecimento de novas variáveis, denominadas componentes principais, as quais são obtidas através de combinações lineares das variáveis originais e são organizadas em ordem decrescente de importância. Como resultado, a *PCA* gera dois novos conjuntos de dados chamados de escores e pesos, os quais trazem, respectivamente, informações sobre as amostras e as variáveis. A interpretação dos dados gerados na *PCA* é facilitada por meio da análise gráfica. Os gráficos podem ser obtidos bi ou tridimensionais, e representam as amostras e as variáveis em um sistema cartesiano, onde os eixos são as componentes principais. Esses gráficos apresentam informações que

expressam as inter-relações que podem existir entre as amostras e as variáveis, facilitando a interpretação multivariada de todo o conjunto de dados (CORREIA; FERREIRA, 2007; MATOS et al., 2003; NUNES, 2011).

Os dados cromatográficos obtidos dos extratos foram analisados pela Análise dos Componentes Principais. Uma matriz $m \times n$ (em que m é o número de amostras e n é o número de variáveis) foi utilizada na *PCA*. Para cada espécie amazônica a matriz foi construída utilizando as amostras (T1-NT; T1-T; T2-NT; T2-T; T3-NT; T3-T; T6-Te T6-NT) comparadas ao carvalho (CAR-T6-NT e CAR-T6-T) totalizando 10 amostras por matriz, com as porcentagens das áreas (variáveis) de cada pico cromatográfico dos principais compostos identificados no GC/MS. Os dados foram autoescalados e a *PCA* foi executada. As rotinas da *PCA* foram realizadas por meio do *software MatLab (The Mathworks, Natick, MA, EUA)*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na caracterização das madeiras e das análises dos extratos estão descritos nas subseções a seguir.

4.1 Densidade básica das madeiras

As médias da densidade das madeiras estudadas apresentaram diferenças significativas pelo teste F a 5 % de significância conforme exposto na Tabela 2.

Tabela 2 Resumo das análises de variância realizadas para a densidade básica das madeiras

F.V	GL	Quadrado Médio
Tratamento	3	0,083331*
Erro	20	0,000097
	CVe	1,48

FV: fonte de variação; GL: graus de liberdade; CVe: coeficiente de variação experimental (%); *: significativo a 5% pelo teste F

Os valores de densidade básica, desvio padrão e coeficiente de variação (C.V%) podem ser observados na Tabela 3.

Houve diferença significativa entre as espécies, sendo que as madeiras de jatobá e louro-vermelho apresentaram o maior e menor valor de densidade, respectivamente. O diferente tipo de material biológico das espécies explica a diferença de densidades.

O coeficiente de variação para a madeira do angelim-pedra foi o mais elevado, evidenciando, variabilidade dos indivíduos dessa espécie. A variação entre os indivíduos podem ser observados também nas outras espécies.

Tabela 3 Densidade básica média das madeiras, desvio padrão e coeficiente de variação

Espécies	Densidade (g/cm ³)	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (C.V%)
Angelim-pedra	0,615 C ¹	0,015	2,459
Cumarurana	0,742 B	0,009	1,207
Jatobá	0,789 A	0,013	1,643
Louro-vermelho	0,535 D	0,006	1,200

¹Médias seguidas de letras maiúsculas iguais na coluna não diferem entre si estatisticamente pelo teste Scott-Knott ao nível de 95% de probabilidade

A variabilidade dos indivíduos pode ter ocorrido devido ao meio em que cada árvore cresceu, e/ou outros fatores ambientais (constituintes do solo) e biológicos que possam influenciar nas características dos indivíduos da espécie.

Na Tabela 4, são representados os valores de densidade básica das madeiras tradicionais usadas para armazenar bebida, encontrados nos estudos de Leão (2006) e Mori et al. (2003).

Tabela 4 Valores de referencia da densidade básica da madeira amburana, bálsamo e carvalho

Espécies	Densidade Básica (g/cm ³)	
	Leão (2006)	Mori et al. (2003)
Amburana (<i>Amburana cearensis</i>)	0,472	0,557
Bálsamo (<i>Myroxylon peruiferum</i>)	0,776	0,815
Carvalho (<i>Quercus</i> sp.)	0,566	0,626

Das madeiras amazônicas a que a apresentou valor próximo à densidade do carvalho foi madeira do angelim-pedra e louro-vermelho. A madeira do jatobá e da cumarurana foram semelhantes ao bálsamo.

A densidade básica é uma das propriedades mais importantes da madeira. A quantidade de tecido lenhoso por unidade de volume ou a quantidade de espaços vazios presentes na madeira, assim como a presença de incrustações por goma-resina, cristais, sílicas, tilos e outros nesses espaços podem alterar a densidade da madeira (MENDES et al., 2001).

As incrustações diminuem a permeabilidade da madeira. A baixa permeabilidade ou a impermeabilidade da madeira é uma característica interessante para confecção de barris, pois, evita uma evaporação elevada da bebida.

A permeabilidade da madeira é relacionada com sua densidade, uma vez que madeiras de alta densidade apresentam volume menor de espaços vazios. Assim como substâncias obstrutoras que dificultam a circulação de fluidos, influenciando na permeabilidade da madeira (MENDES et al., 2001).

4.2 Composição química e elementar das madeiras

Na Tabela 5, observa-se que as madeiras estudadas apresentaram diferenças significativas pelo teste F a 5 % de significância para as médias das variáveis da composição química (lignina, extrativos, minerais).

Tabela 5 Resumo das análises de variância realizadas para as variáveis da composição química das madeiras

F.V	GL	Quadrado Médio		
		Lignina	Extrativos	Minerais
Tratamento	3	5,4267*	14,8156*	0,089867 *
Erro	20	0,1998	0,3948	0,001557
	CVe	1,37	5,78	10,07

FV: fonte de variação; GL: graus de liberdade; CVe: coeficiente de variação experimental (%); *: significativo a 5% pelo Teste F

Os valores médios, desvio padrão e coeficiente de variação (C.V %) da composição química estrutural das espécies podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6 Composição química das madeiras, desvio padrão e coeficiente de variação

Espécies	Composição química (%)			
	Lignina	Extrativos	Minerais	Holocelulose
Angelim-Pedra	31,77 B ¹ (0,55)* (1,74)	11,52 B (1,03) (8,90)	0,56 A (0,05) (9,03)	56,15 -
Cumarurana	33,28 A (0,14) (0,42)	9,56 C (0,36) (3,80)	0,40 B (0,05) (12,58)	56,76 -
Jatobá	31,88 B (0,44) (1,38)	12,78 A (0,52) (4,05)	0,36 B (0,02) (5,27)	54,98 -
Louro-vermelho	33,63 A (0,53) (1,58)	9,60 C (0,36) (3,74)	0,26 C (0,03) (11,44)	56,51 -

¹Médias seguidas de letras maiúsculas iguais nas colunas não diferem entre si estatisticamente pelo teste Scott-Knott ao nível de 95% de probabilidade

*Valores entre parênteses são desvio padrão e coeficiente de variação, respectivamente

Houve diferença significativa quanto à quantidade dos componentes estruturais da parede celular presentes nas diferentes madeiras.

As espécies apresentaram coeficiente de variação (C.V%) para composição química com baixos valores, sendo que os maiores valores foram encontrados para os minerais, principalmente para a cumarurana e louro-vermelho.

A variação nos valores dos constituintes menores, extrativos e minerais, pode ser explicada por influência de fatores genéticos e da composição do solo. Esses valores estão próximos aos normalmente encontrados na análise química das madeiras de folhosas, porém, espécies tropicais tendem a apresentar valores mais acentuados.

Os valores médios encontrados para a composição química das madeiras foram semelhantes àqueles encontrados por Santana e Okino (2007) em estudo realizado com as mesmas espécies, porém, com material obtido da Floresta Nacional de Tapajós, Santarém – PA (Tabela 7).

Tabela 7 Valores de referência para comparação da composição química das espécies

Espécies	Lignina (%)	Extrativos (%)	Minerais (%)
Angelim-pedra	30,3	4,4	0,4
Cumaru*	32,7	9,7	0,6
Jatobá	30,3	8,5	0,4
Louro- vermelho	37,0	15,4	0,2

Fonte: Santana e Okino (2007)

*Cumaru (*Dipteryx odorata*)

No entanto, houve algumas diferenças nos valores encontrados pelos autores citados, principalmente nos extrativos. Tal diferença deve ter ocorrido em função da procedência do material coletado. Deve-se ressaltar que a cumarurana foi comparada com outra espécie do mesmo gênero, o cumaru (*Dipteryx odorata*).

Valores do teor de lignina e de extrativos encontrados por Leão (2006) podem ser observados na Tabela 8. O teor de extrativos encontrado na amburana, pelo autor citado, apresentou teores elevados em relação ao carvalho e bálsamo, assim como em relação às madeiras amazônicas estudadas. Os valores de lignina encontrados para madeiras amazônicas neste trabalho e no trabalho de Santana e Okino (2007) foram superiores em relação à amburana, bálsamo e carvalho.

Tabela 8 Valores de referência dos teores de lignina e extrativos das madeiras de amburana, bálsamo e carvalho

Espécies	Lignina Insolúvel	Extrativos
Amburana (<i>Amburana cearensis</i>)	24	24
Bálsamo (<i>Myroxylon peruiferum</i>)	24	8
Carvalho (<i>Quercus</i> spp.)	18	12

Fonte: Leão (2006)

Quando a bebida é armazenada em barris de madeira, sofre influência direta de seus constituintes, principalmente da lignina, que origina os compostos fenólicos mais observados em bebidas envelhecidas.

As médias das variáveis da composição elementar (C %, H% e S %) das madeiras estudadas apresentaram diferenças significativas pelo teste F a 5 % de significância, N% foi não significativo, conforme informado na Tabela 9.

Tabela 9 Resumo das análises de variância realizadas para as variáveis da composição elementar das madeiras

F.V	GL	Quadrado Médio			
		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Tratamento	3	1,41337*	0,115693 *	0,026744 ^{ns}	4,1610*
Erro	20	0,35274	0,001231	0,009735	0,2743
	CVe	1,23	0,58	9,29	12,76

FV: fonte de variação; GL: graus de liberdade; CVe: coeficiente de variação experimental (%); ns: não significativo a 5% pelo Teste F; *: significativo a 5% pelo Teste F

Os dados da variável teor de Enxofre, S (%), da análise elementar não atenderam aos pressupostos da experimentação, homocedasticidade da variância e a normalidade da distribuição dos erros. Então, foram submetidas a diferentes tipos de transformações matemáticas.

Os melhores resultados de transformação foram obtidos com a aplicação do logaritmo - log (x). Posteriormente verificado que esta variável atendeu aos pressupostos, foi utilizado o exponencial para obter os valores reais. As demais variáveis da análise elementar atenderam aos pressupostos e foram analisados não sendo necessária nenhuma transformação.

Na Tabela 10, são representados os valores da análise elementar das madeiras amazônicas. Assim, como para a composição química estrutural, os componentes elementares da madeira tiveram diferença significativa, exceto para o teor de Nitrogênio. O teor de enxofre (S) encontrado para as espécies foram baixos, não ultrapassando 0,1%.

Verificando os resultados encontrados para as espécies amazônicas observa-se que não houve uma discrepância em relação ao estudo de resíduos de madeira por Seye, Cortez e Gomez (2003) que encontraram: 48,06% de C; 6,03

% de H, 0,70 % de N; e 45,21% de O. Exceto o teor de N encontrado neste trabalho que foi superior, influenciando no teor de O, já que esse é obtido por diferença.

Segundo Munalula e Meincken (2009) o maior teor de nitrogênio está relacionado aos impactos ambientais e poluição do ar em função da formação de óxidos de nitrogênio e ácido nítrico.

No caso de indivíduos da mesma espécie a influência da constituição do solo pode ser responsável por variações nos constituintes menores e nos componentes elementares das madeiras amazônicas.

Tabela 10 Composição elementar das madeiras, desvio padrão e coeficiente de variação

Espécies	Elementos						
	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O** (%)	C/H	C/N
Angelim-Pedra	47,87 B ¹ (0,75)* (1,56)	6,06 B (0,05) (0,80)	1,16 ^{ns} (0,09) (7,55)	0,043 A (0,042) (77,37)	44,87 -	7,90 -	41,26 -
Cumarurana	48,45 A (0,46) (0,95)	6,05 B (0,02) (0,25)	1,03 ^{ns} (0,06) (5,49)	0,023 A (0,012) (40,35)	44,45 -	8,00 -	47,03 -
Jatobá	47,70 B (0,37) (0,78)	5,84 C (0,03) (0,57)	1,02 ^{ns} (0,07) (6,41)	0,012 B (0,003) (26,21)	45,43 -	8,17 -	46,76 -
Louro-vermelho	48,74 A (0,71) (1,46)	6,17 A (0,04) (0,57)	1,03 ^{ns} (0,15) (14,93)	0,006 B (0,003) (47,864)	44,05 -	7,89 -	47,32 -

¹Médias seguidas de letras maiúsculas iguais nas colunas não diferem entre si estatisticamente pelo teste Scott-Knott ao nível de 95% de probabilidade

ns: não significativo a 5% pelo Teste F

* valores entre parênteses são desvio padrão e coeficiente de variação respectivamente

**Obtido por diferença

4.3 Análise de infravermelho

Na Figura 11, observam-se os espectros na região do infravermelho das madeiras com e livre de extrativos.

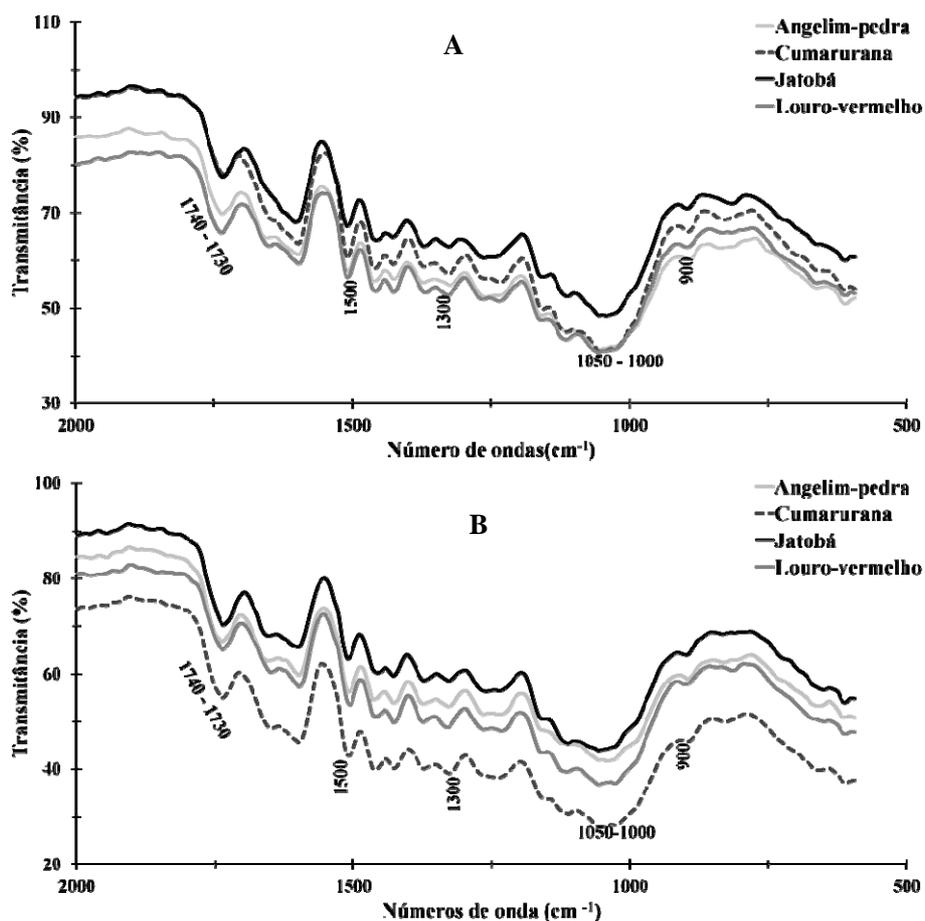


Figura 11 Espectros de FTIR das madeiras amazônicas: A – Com extrativos; B – Livre de extrativos

Os espectros apresentam bandas semelhantes não se diferenciando quanto ao perfil espectral. Os espectros obtidos com o material livre de extrativos para as madeiras amazônicas apresentaram um perfil com maior

diferenciação entre as espécies, provavelmente devido à ausência dos grupos funcionais presentes nos extrativos.

As bandas dos espectros das espécies são semelhantes nessa faixa de comprimento de onda no infravermelho, pois, são observadas as vibrações específicas dos grupos funcionais presente na lignina, celulose e hemiceluloses da madeira.

As bandas são formadas a partir de vibrações específicas das ligações químicas das substâncias, atribuídas aos estiramentos vibracionais simétricos ou assimétricos dos grupos. No Quadro 4, verificam-se as bandas na região do infravermelho, os grupos funcionais e componentes, ao qual o grupo funcional pertence.

Quadro 4 Bandas e grupos funcionais referentes aos espectros de FTIR das madeiras

Bandas (cm⁻¹)	Grupos Funcionais	Componentes
1730 -1740	-COOH	Lignina
1500 – 1530	Anel aromático	Lignina
1000 -1050	-C-O-	Celulose, hemiceluloses e lignina
	-C-O-C-	Celulose e hemiceluloses
900	-OH	Celulose, água

4.4 Análise térmica

A Figura 12 representa a curva termogravimétrica da madeira em atmosfera de nitrogênio para as espécies estudadas.

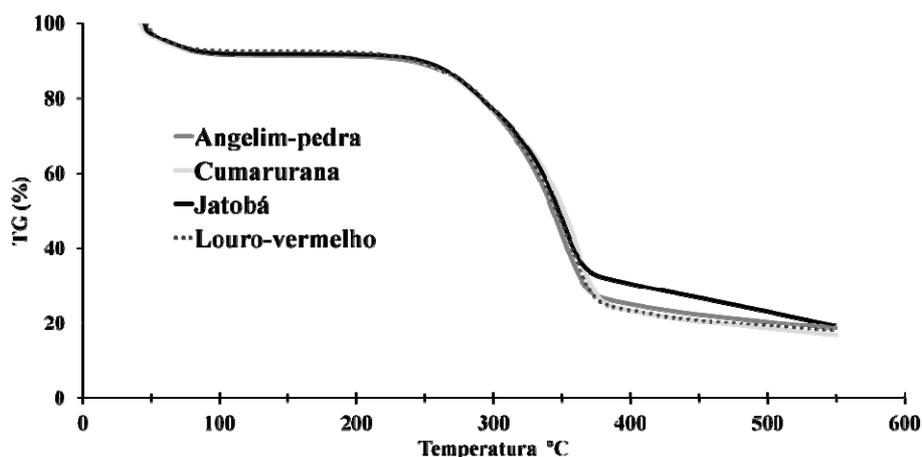


Figura 12 Curvas termogravimétricas das madeiras em atmosfera de Nitrogênio

A degradação dos componentes da madeira ocorre em três etapas distintas, na primeira etapa, ocorre perda da fração de hemiceluloses e parte da celulose e lignina. Na segunda etapa, ocorre degradação de celulose, e as hemiceluloses são convertidas no final dessa etapa. Na terceira etapa ocorre a finalização da conversão da celulose e continuidade da degradação da lignina (ÓRFÃO; ANTUNES; FIGUEIREDO, 1999).

Para as espécies amazônicas podemos visualizar 3 etapas distintas, porém diferentes das etapas relatadas acima. Em aproximadamente 40 °C até 100 °C ocorre perda de água do material; em torno de 230 °C a aproximadamente 327 °C ocorre a degradação da madeira, tendo início a primeira etapa em que temos a degradação das hemiceluloses e parte da celulose e lignina; na terceira etapa, de 330 °C a 380 °C temos a degradação do restante da lignina e celulose.

Observa-se que a 380 °C, a madeira de jatobá ainda possui aproximadamente 35% de sua massa, enquanto as outras espécies possuem aproximadamente 28%. Isso pode significar diferenças na estrutura da lignina

dessa madeira, já que, nessa temperatura todas as hemiceluloses e praticamente toda celulose já foram degradadas.

Os valores da fração sólida obtida da pirólise da madeira em atmosfera N_2 a 550 °C encontrados foram de aproximadamente 19, 17, 19 e 18 % para angelim-pedra, cumarurana, jatobá e louro-vermelho, respectivamente.

Na Figura13, são representadas as curvas de DSC da madeira das espécies estudadas.

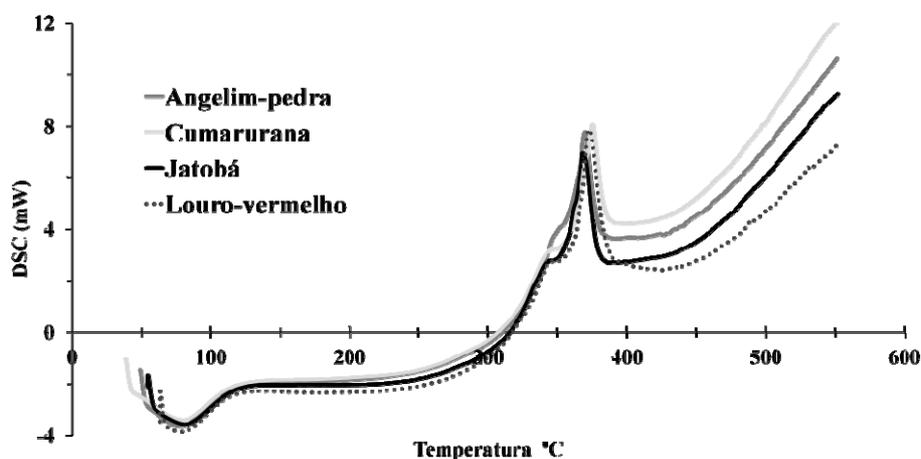


Figura 13 Curvas de Calorimetria exploratória diferencial - DSC das madeiras em atmosfera de Nitrogênio

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) quantifica a energia fornecida ou absorvida durante a decomposição de uma substância sob uma temperatura controlada. As bandas endotérmicas, absorção de energia, são atribuídas à perda de umidade, enquanto as exotérmicas, liberação de energia, correspondem à oxidação da matéria (MENDHAM et al., 2000).

Verifica-se que as madeiras passam a ter reação exotérmica a partir de aproximadamente 330 °C, apresentando uma banda suave em aproximadamente 340 °C devido à degradação das hemiceluloses e outra bem acentuada em 380 °C devido à degradação da celulose e lignina.

Esse comportamento ocorre provavelmente devido à presença da lignina, que possui maior poder energético.

A degradação dos componentes da madeira com o aumento da temperatura (termotratamento) influencia na quantidade de compostos extraíveis pela bebida armazenada em barris de madeiras termotratadas.

4.5 Teor de taninos

Na Tabela 11 estão representados os resultados das análises de variância para o teor de taninos avaliado nas madeiras. Verifica-se que o efeito da interação foi significativo, com a transformação utilizada sendo $\log(x)$.

Tabela 11 Resumo das análises de variância realizadas para o teor de taninos das madeiras

F.V	GL	Quadrado Médio
Tratamento	3	12,4524*
Granulometria	1	0,1019*
Solvente	1	0,4764*
Tratamento*Granulometria*Solvente	3	0,0128*
Erro	32	0,0018
	CVe	11,14

FV: fonte de variação; GL: graus de liberdade; CVe: coeficiente de variação experimental (%); *: significativo a 5% pelo Teste F

Na Tabela 12 estão descritos os teores de taninos para as amostras de madeira moída com diferentes granulometrias (60 e 100 *mesh*), nos diferentes solventes (etanol ou metanol) e análise estatística.

De um modo geral as espécies apresentaram baixos valores de coeficientes de variação entre os indivíduos. Observa-se a diferença da quantidade de taninos obtidos para cada espécie nas colunas com amostras nas diferentes granulometrias no mesmo solvente e nas linhas os dois solventes com a mesma granulometria.

Tabela 12 Análise estatística do teor de taninos das madeiras nas diferentes granulometrias e solventes

Espécies	Granulometria (<i>mesh</i>)	Solvente	
		Etanol	Metanol
Angelim-pedra	60	1,40 b** A (0,08)* (5,48)	1,08 b B*** (0,04) (3,30)
	100	1,63 a A (0,03) (2,08)	1,41 a B (0,03) (2,30)
Cumarurana	60	1,79 b A (0,08) (4,54)	1,60 a B (0,03) (1,85)
	100	2,09 a A (0,01) (0,62)	1,64 a B (0,19) (11,48)
Jatobá	60	5,09 a A (0,05) (0,93)	4,25 b B (0,12) (2,84)
	100	5,02 a A (0,14) (2,77)	4,59 a B (0,09) (2,04)
Louro-vermelho	60	0,47 a A (0,02) (3,29)	0,33 b B (0,01) (2,36)
	100	0,45 a A (0,02) (5,22)	0,37 a B (0,01) (1,53)

*Valores entre parênteses são desvio padrão e coeficiente de variação (%), respectivamente

**Médias seguidas de letras minúsculas iguais nas colunas para cada espécie não diferem entre si estatisticamente pelo teste Scott-Knott ao nível de 95% de probabilidade

*** Médias seguidas de letras maiúsculas iguais nas linhas para cada espécie não diferem entre si estatisticamente pelo teste Scott-Knott ao nível de 95% de probabilidade

Verifica-se que a madeira do jatobá, em ambas as granulometrias estudadas, foi a que obteve o maior teor de taninos, porém, os valores encontrados não são estatisticamente diferentes para 100 e 60 *mesh* em etanol. Para o metanol a granulometria de 100 *mesh* contribuiu para a obtenção de uma maior quantidade de taninos.

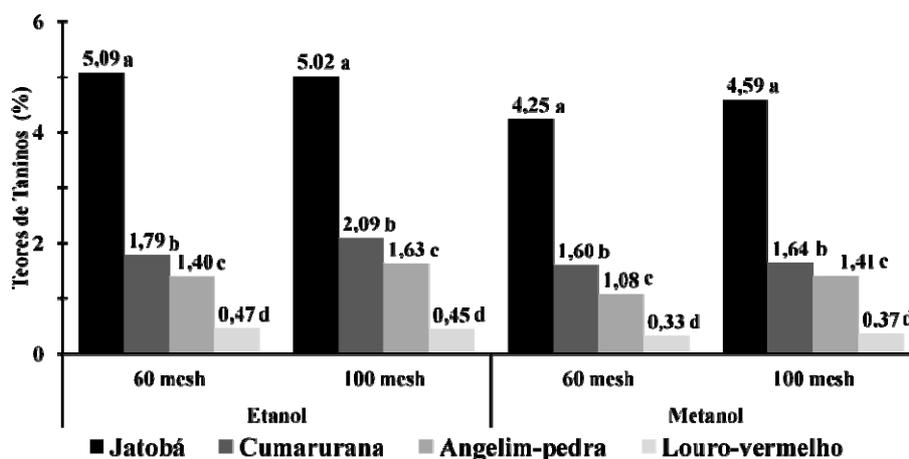
A madeira de louro-vermelho apresentou diferença significativa de teor de taninos entre as granulometrias no solvente metanol. Já a cumarurama, quando extraída com etanol, obteve teores de taninos maiores em amostras de 100 *mesh*.

Para o angelim-pedra, foram obtidos teores de taninos diferentes para cada granulometria para ambos os solventes, sendo que os maiores valores foram obtidos para as amostras de 100 *mesh*.

Espera-se um maior rendimento em taninos para amostras que possuam partículas menores (100 *mesh*) devido à maior área de contato entre partícula e solvente. Esse resultado foi encontrado com diferenças significativas para as amostras de cumarurana (em etanol), angelim-pedra (etanol e metanol) e jatobá (metanol).

Observa-se também que com a utilização do etanol a quantidade de taninos obtida é maior, em todos os casos, se comparada ao uso do metanol.

A Figura 14 ilustra a comparação das médias dos teores de taninos das espécies dentro de cada grupo de granulometria e tipo solvente.



Médias seguidas de letras minúsculas iguais, dentro de cada grupo, não diferem entre si estatisticamente pelo teste Scott-Knott ao nível de 95% de probabilidade

Figura 14 Teores de taninos das espécies nas diferentes granulometrias e solventes

Os teores de taninos obtidos são estatisticamente diferentes entre as espécies independente da granulometria ou solvente utilizado. Observa-se que a madeira do jatobá apresentou maiores teores de taninos, diferindo

significativamente das demais madeiras. Já a madeira do louro-vermelho foi a que apresentou o menor teor de taninos.

As madeiras estudadas apresentaram baixos teores de taninos, isso provavelmente ocorreu pelo fato das madeiras estarem expostas às condições ambientais como radiação solar no pátio de toras da empresa que forneceu as madeiras. A exposição à luminosidade e ao calor ocasiona oxidação desses compostos fenólicos presentes na madeira, diminuindo o teor de taninos das espécies.

Os taninos são substâncias responsáveis pela adstringência e amargor nas bebidas. Eles são extraídos dos barris de madeira e são gradativamente hidrolisados durante o processo de maturação formando ácido gálico e ácido elágico ou dímeros e oligômeros desses compostos (SILVA, 2006). Além disso, são responsáveis pelo progressivo escurecimento da cor da bebida destilada durante o período de armazenamento (SINGLETON, 1995).

4.5 Análise UV-VIS dos extratos

Na Figura 15, observa-se o comportamento dos extratos na análise U.V-vis para madeira do carvalho não termotratada e termotratada na solução hidroalcoólica (SH) com 6 meses de armazenamento. Acima de 400 nm não há absorbância.

A madeira termotratada apresentou espectros com comprimento de onda com maior absorção que a madeira não termotratada. Em ambos os casos o comprimento de onda de maior absorção foi de 280 nm. Isso pode estar relacionado a presença de ácido elágico ($\lambda_{max.} = 280 \text{ nm}$), assim como dos fenóis, presentes nos extratos nas amostras de carvalho (SILVA et al., 2012).

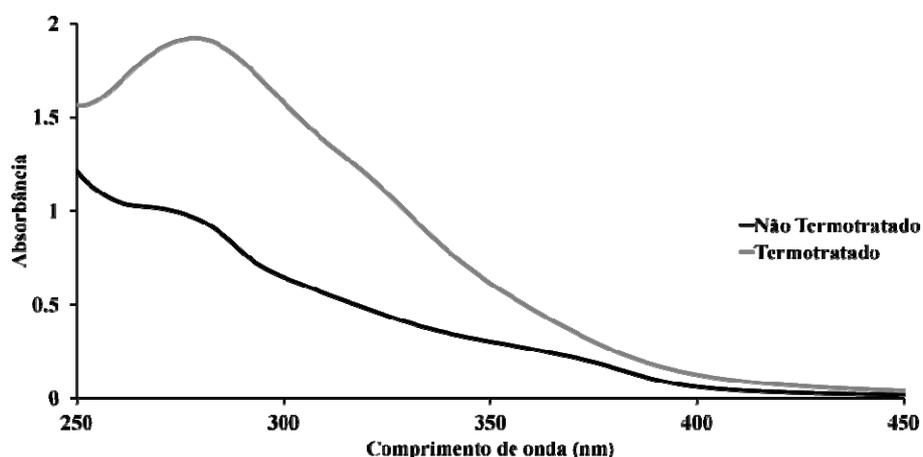


Figura 15 Espectros U.V - visível dos extratos da solução hidroalcoólica da madeira do carvalho para 6 meses de armazenamento

Na Figura 16, observam-se os espectros para os extratos das madeiras amazônicas não termotratada e extratos da serragem em etanol. Na Figura 17, observam-se os espectros para a madeira termotratada. Assim como no carvalho os extratos das diferentes espécies apresentaram o máximo de absorção próximo a 280 nm.

Verifica-se, em cada espectro, que conforme o tempo de armazenamento aumenta, as bandas tendem a aumentar de intensidade. Isso ocorre possivelmente porque, com o tempo a quantidade e tipo de compostos extraídos aumentam. Exceto para o extrato obtido da madeira da cumarurana termotratada, em que foi observado um comportamento diferenciado. As bandas do espectro obtido no tempo de 2 meses foram mais intensas que nos demais tempos, o que pode ser reflexo de processos de reações de alguns compostos durante o tempo de armazenamento.

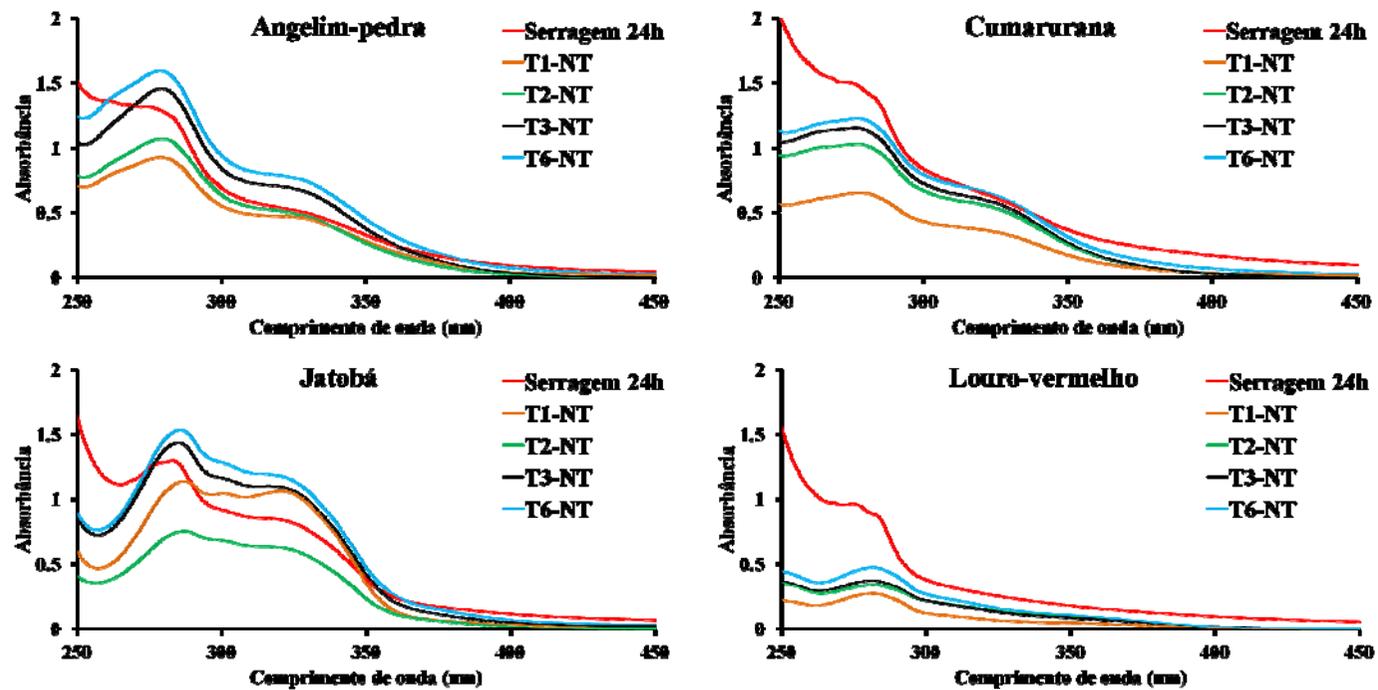


Figura 16 Espectros U.V – visível dos extratos das madeiras não termotratada
 T1= 1 mês; T2= 2 meses; T3= 3 meses; T6= 6 meses; NT = Não Termotratada

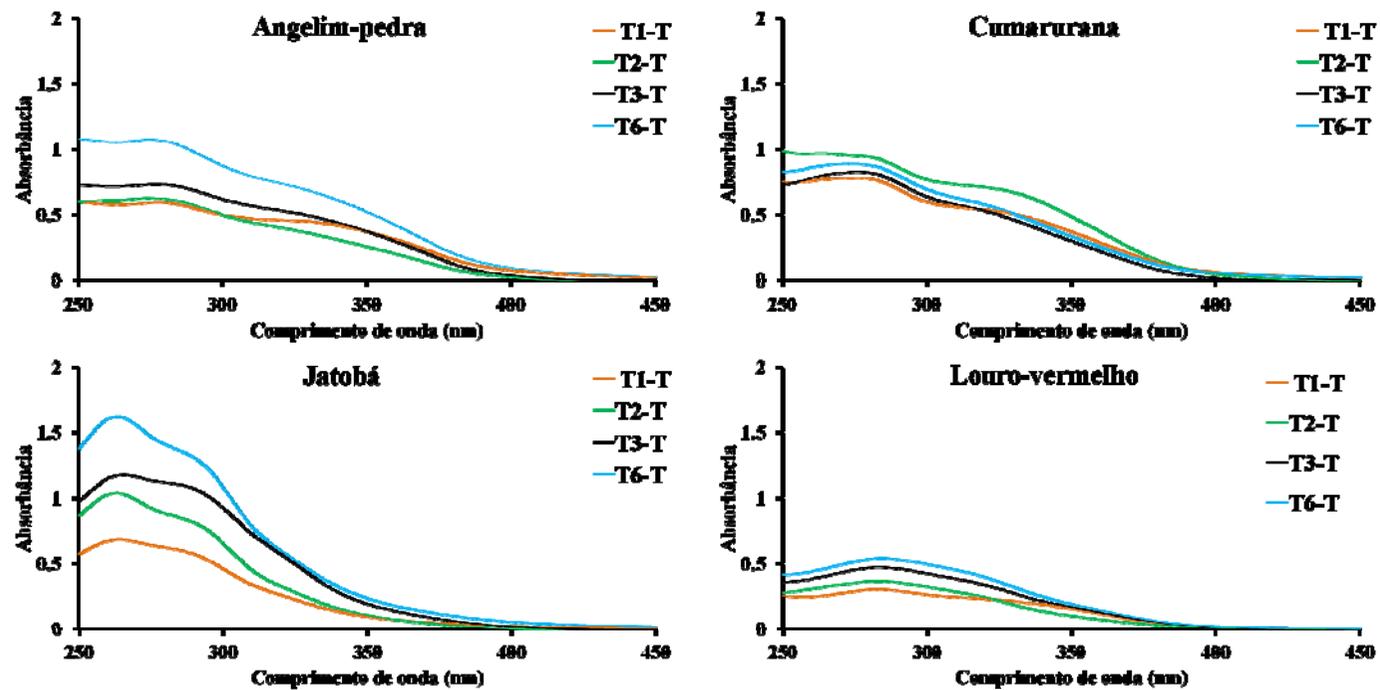


Figura 17 Espectros U.V - visível dos extratos da madeira termotratada
 T1= 1 mês; T2= 2 meses; T3= 3 meses; T6= 6 meses; T = Termotratada

Semelhante o que ocorreu com o extrato de cumarurana, o extrato obtido da madeira do jatobá não termotratada, as bandas do espectro obtido no tempo de um mês foram superiores ao encontrado em 2 meses, sendo menores que os obtidos no tempo de 3 e 6 meses. Possivelmente devido aos processos de reações entre os vários compostos presentes.

O extrato obtido da madeira do jatobá e do angelim-pedra não termotratada apresentaram bandas bem definidas próximas a 280 nm. O extrato obtido da madeira jatobá termotratada foi à exceção quanto ao máximo de absorção, sendo o comprimento de maior absorção obtido próximo, nesse caso, a 260 nm.

A madeira do louro-vermelho apresentou espectros com bandas de intensidade semelhantes em ambas as condições de tratamentos, sendo a espécie com bandas de menor intensidade de absorção em relação às outras.

Quando comparado com a coloração dos extratos obtidos para as diferentes espécies amazônicas (Figura, 9), verifica-se que extratos com colorações mais escuras apresentam bandas com maior intensidade de absorção. Em relação aos extratos das madeiras não termotratadas e termotratadas, os extratos mais escuros são de madeiras termotratadas e as bandas possuem maior intensidade de absorção nos espectros obtidos nesse caso. De um modo geral, a coloração dos extratos das madeiras termotratadas foi mais clara.

O extrato da madeira do carvalho não termotratado, mesmo apresentando coloração mais clara em relação aos extratos da madeira não termotratada do angelim-pedra, cumarurana e jatobá, apresentou banda com intensidade semelhantes ou superior.

O extratos obtidos da serragem, não termotratada, em etanol apresentou bandas com maior intensidade em relação ao tempo de 3 meses nas espécies do louro-vermelho e cumarurana. Para as outras espécies as bandas dos espectros

foram inferiores ou semelhantes em relação ao tempo de 3 e 6 meses armazenamento.

Compostos fenólicos em sua maioria apresentam banda de absorção máxima próxima a 280 nm. Também contribuem para a absorção nessa região outros compostos passíveis de serem extraídos em seu contato com madeiras, que apresentem bandas com máximos próximos à região citada, tais como a vanilina $\lambda_{\text{max.}} = 238$ e 315 nm, o seringaldeído $\lambda_{\text{max.}} = 238$ e 309 nm. Aldeídos, como sinapaldeído e coniferaldeído possuem em seus perfis espectrais duas bandas com máximos próximos a 240 e 309 nm (SILVA et al., 2012).

4.6 Avaliação dos resultados das análises por CG-MS

A avaliação dos resultados de CG-MS foi realizada pela Análise de Componentes Principais (*PCA – Principal Component Analysis*). Inicialmente preparou-se uma matriz $\mathbf{m} \times \mathbf{n}$ (em que \mathbf{m} é o número de amostras – T1-NT; T1-T; T2-NT; T2-T; T3-NT; T3-T; T6-T e T6-NT; CAR-T6-NT e CAR-T6-T e \mathbf{n} é o número de variáveis – porcentagem de área dos picos cromatográficos dos principais compostos encontrados nos extratos).

Uma matriz foi construída para cada espécie de madeira amazônica e comparada com o carvalho. Por exemplo, para o angelim-pedra temos as amostras termotradas (T) e não termotradas (NT) nos vários tempos de exposição (T1=1 mês, T2=2 meses, T3=3 meses e T6=6 meses) e o carvalho termotrado e não termotrado em 6 meses de exposição (CAR-T6-T e CAR-T6-NT), totalizando 10 amostras por matriz.

Na Tabela 13, são representados os valores de % de área de cada pico cromatográfico dos principais compostos identificados nos extratos do angelim-pedra não termotrado (NT) e termotrado (T) comparado ao carvalho (CAR), nos diferentes tempos de armazenamento (T1, T2, T3 e T6).

Tabela 13 Porcentagem de área de cada pico cromatográfico dos principais compostos identificados no GC-MS dos extratos do angelim-pedra comparado ao carvalho (CAR)

Tratamento	% de área dos Compostos					
	Furfural	Vanilina	Siringaldeído	Ácido vanílico	Ácido siríngico	A.S. M.E.
T1-NT	0	0	0	0	0	0
T1-T	0	21,93	9,42	0	0	0
T2-NT	0	0	0	0	0	0
T2-T	1,44	6,97	5,97	0	0	0
T3-NT	0	0,53	0,28	0	0	0
T3-T	0	0,28	7,42	0	0	0
T6-NT	0	0,35	0	0	0	0
T6-T	3,06	21,32	21,28	0	0	0
CAR-T6-NT	1,95	8,00	17,33	0	0	0
CAR-T6-T	0,99	6,9	53,29	2,59	11,41	1,71

A.S.M.E.= Ácido siríngico metil ester

Na *PCA* dos dados obtidos por GC-MS para o angelim-pedra comparado ao carvalho foi possível descrever 92,57% da variância total dos dados usando 2 componentes principais (PC1 65,03 % + PC2 27,52 %) (Figura, 19).

Os scores representam os tratamentos (pontos) e os pesos representam a % de área do pico dos compostos (vetores). Os pontos próximos indicam que os tratamentos são similares e quanto maior o vetor, maior a influência dos compostos para diferenciar os tratamentos.

O fato de um tratamento estar mais próximo de determinado vetor não indica que esse tratamento não apresente % de área de outro composto, indica que esse determinado composto apresenta % de área capaz de diferenciar esse tratamento dos demais. Isso é observado quando se compara a tabela com os valores de % de área do pico dos compostos com a *PCA* gerada.

Observa-se, na Figura 18, que há 4 grupos distintos para os tratamentos, onde, o grupo de NT nos diferentes tempos e T3-T apresentaram compostos com baixos valores de % de áreas ou compostos não detectados.

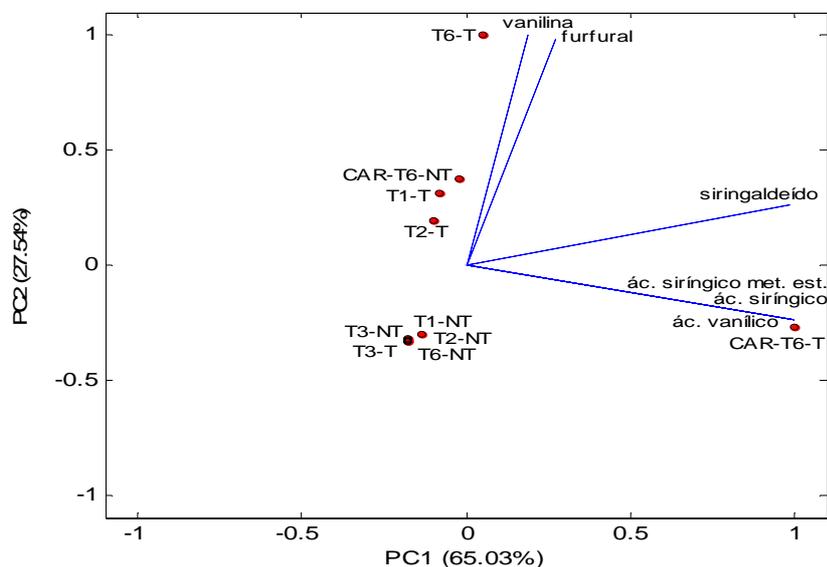


Figura 18 *PCA* dos tratamentos e compostos da madeira do angelim-pedra comparados ao carvalho analisados no GC-MS

O CAR-T6-T é mais influenciado pelos compostos: ácido vanílico, siríngico e siríngico metil ester, pois, esse tratamento apresentou maiores valores de % de área para esses compostos. O T6-T se destaca por apresentar maiores valores de % área para vanilina e furfural. O CAR-T6-T e T6-T apresentam valores de % área de siringaldeído semelhantes, pois, o vetor desse composto está entre os dois tratamentos.

A madeira do angelim-pedra apresenta um cerne castanho avermelhado claro ou escuro, com manchas castanhas mais escuras devido à exsudação de **óleo-resina** (FERREIRA et al., 2003). Assim, mesmo apresentando valores de densidade e % de área dos alguns compostos próximos ao encontrado para o carvalho, a madeira do angelim-pedra precisa ser melhor avaliada quanto sua composição química devido à presença de óleo-resina em sua madeira. Essa substância quando em contato com a bebida influencia negativamente suas características sensoriais.

A Porcentagem de área de cada pico cromatográfico dos principais compostos identificados dos extratos da cumarurana comparado ao carvalho pode ser observada na Tabela 14.

Tabela 14 Porcentagem de área de cada pico cromatográfico dos principais compostos identificados no GC-MS dos extratos da cumarurana comparado ao carvalho (CAR)

Tratamento	% de área dos Compostos					
	Furfural	Vanilina	Siringaldeído	Ácido vanílico	Ácido síringico	A.S. M.E.
T1-NT	0	0	0	0	0	0
T1-T	0	15,19	18,44	0	0	0
T2-NT	0	0	0	0	0	0
T2-T	4,62	9,67	12,23	0	0	0
T3-NT	0	0,19	0	0	0	0
T3-T	3,23	9,79	17	0,71	0	0
T6-NT	0	0	0	0	0	0
T6-T	0	26,89	48,03	0	0	1,64
CAR-T6-NT	1,95	8,00	17,33	0	0	0
CAR-T6-T	0,99	6,9	53,29	2,59	11,41	1,71

A.S.M.E.= ácido síringico metil ester

A PCA dos dados obtidos para a cumarurana permitiu descrever 80,12 % da variância total dos dados (PC1 56,97 % + PC2 23,52) (Figura 19).

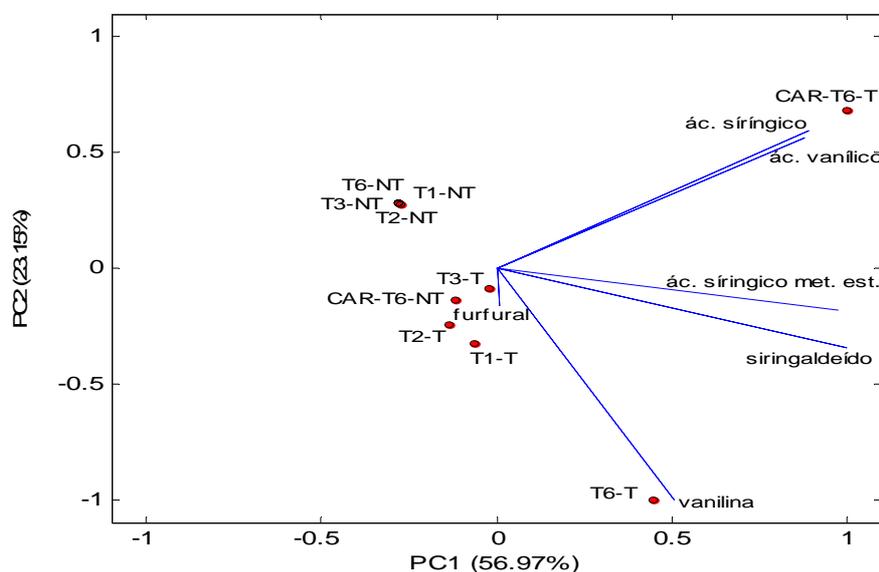


Figura 19 *PCA* dos tratamentos e compostos da madeira do cumarurana comparados ao carvalho analisados no GC-MS

Assim, como no angelim-pedra, houve a distinção em 4 grupos, onde os extratos obtidos da cumarurana não termotratada apresentaram compostos com baixos valores de % de área ou não detectados. Os tratamentos T1-T, T2-T e T3-T e CAR-T6-NT foram semelhantes, onde T1-T foi influenciado pela % de área do pico para a vanilina e T3-T e CAR-T6-NT pelo % de área do furfural. O vetor do composto furfural foi menor (baixo peso), indicando que esse composto pouco influenciou na distinção dos grupos.

O CAR-T6-T se diferenciou dos demais tratamentos, principalmente por se destacar com os valores de % de área encontrados para ácido síngico e vanílico.

O T6-T se destacou por apresentar quantidade de vanilina superior aos demais. Os vetores do siringaldeído e ácido síngico metil ester ficaram entre o T6-T e CAR-T6-T, demonstrando que ambos os tratamentos apresentaram valores de % de área semelhantes para esses compostos.

Na Tabela 15, são representados os valores de % de área de cada pico cromatográfico dos principais compostos identificados nos extratos do jatobá comparado ao carvalho.

Tabela 15 Porcentagem de área de cada pico cromatográfico dos principais compostos identificados no GC-MS dos extratos do jatobá comparado ao carvalho (CAR)

Tratamento	% de área dos Compostos						
	Furfural	Vanilina	Siringaldeído	Ácido vanílico	Ácido síringico	A.V. M.E.	A.S. M.E.
T1-NT	0	0	0	0	0	0	0
T1-T	0	21,71	19,66	0	0	0	0
T2-NT	0	0	0	0	0	0	0
T2-T	0,45	13,87	12,25	14,01	2,21	3,1	2,41
T3-NT	0	0,19	0	0	0	0	0
T3-T	0,46	18,58	20,36	9,49	3,2	0,89	0
T6-NT	0	0,15	0	0	0	0	0
T6-T	0,41	16,39	17,44	21,24	2,71	2,63	0
CAR-T6-NT	1,95	8,00	17,33	0	0	0	0
CAR-T6-T	0,99	6,9	53,29	2,59	11,41	0	1,71

A.V.M.E.= ácido vanílico metil ester; A.S.M.E.= ácido síringico metil ester

Na análise dos dados obtidos para o jatobá duas componentes principais descreveram 71,21 % da variância total dos dados selecionados (PC1 45, 21 % + PC2 26,64 %) (Figura 20).

Os extratos obtidos para essas espécies tiveram uma distinção mais detalhada e apresentaram mais compostos identificados em relação às duas espécies amazônicas anteriores. Os tratamentos NT nos diferentes tempos foram similares, porém, não foram semelhantes aos termotratados e ao carvalho.

O T3-T diferenciou-se devido ao alto valor de % de área do composto vanilina, o CAR-T6-NT teve sua diferenciação relacionada ao alto valor de % de área do furfural. O T1-T está no centro do gráfico o que indica valores intermediários de % de área de determinados compostos, nesse caso os compostos foram a vanilina e o siringaldeído.

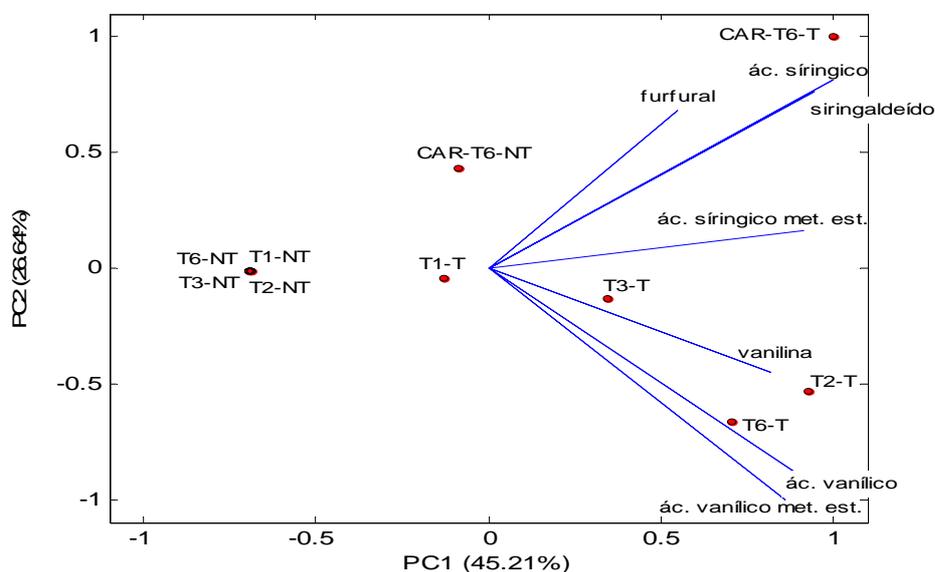


Figura 20 PCA dos tratamentos e compostos da madeira do jatobá comparados ao carvalho analisados no GC-MS

Os tratamentos T2-T e T6-T apresentaram similaridades, onde os vetores com maiores pesos para essa semelhança foram referentes à % de área da vanilina, ácido vanílico e vanílico metil ester.

O CAR-T6-T teve como principais características para sua diferenciação altos valores de % de área do ácido síngico, siringaldeído e furfural. O vetor do ácido síngico metil ester ficou entre o T2-T e CAR-T6-T, o que indica que esse composto apresentou valores de % de área semelhantes para esses tratamentos.

Na Tabela 16, são representados os valores de % de área de cada pico cromatográfico dos principais compostos identificados nos extratos do louro-vermelho comparado ao carvalho. Verifica-se para essa espécie, assim como para o carvalho, a presença do composto anisaldeído (AN.).

Tabela 16 Porcentagem de área de cada pico cromatográfico dos principais compostos identificados no GC-MS dos extratos do louro-vermelho comparado ao carvalho (CAR)

Tratamento	% de área dos Compostos							
	Furfural	Vanilina	Siringaldeído	A.V	A.S.	A.V. M.E.	A.S. M.E.	AN.
T1-NT	0	0	0	0	0	0	0	0
T1-T	0	33,02	20,98	0	0	0	0	0
T2-NT	0,83	0,96	0	0	0	0	0	2,85
T2-T	0,33	18,77	16,17	0	0	1,15	0	0,49
T3-NT	0,00	0	0	0	0	0	0	0,81
T3-T	0,50	14,82	17,88	0	0	0	0	0
T6-NT	0	0,06	0,89	0	0	0	0	0,94
T6-T	0,38	26,97	50,25	1,16	0	0	1,63	0
CAR-T6-NT	1,95	8,00	17,33	0	0	0	0	0
CAR-T6-T	0,99	6,9	53,29	2,59	11,41	0	1,71	0

A.V.= ácido vanílico; A.S= ácido siríngico; A.V.M.E.= ácido vanílico metil Ester; A.S.M.E.= ácido siríngico metil ester; AN.= Anisaldeído

Na análise dos dados obtidos para o louro-vermelho duas componentes principais descreveram 67,8 % da variância total dos dados selecionados (PC1 47, 36 % + PC2 20,44 %) (Figura 21).

Essa madeira também teve uma maior diferenciação para seus tratamentos. Para os tratamentos NT o vetor que mais influenciou para sua diferenciação foi o anisaldeído, onde o T2-NT se destacou por apresentar um maior valor.

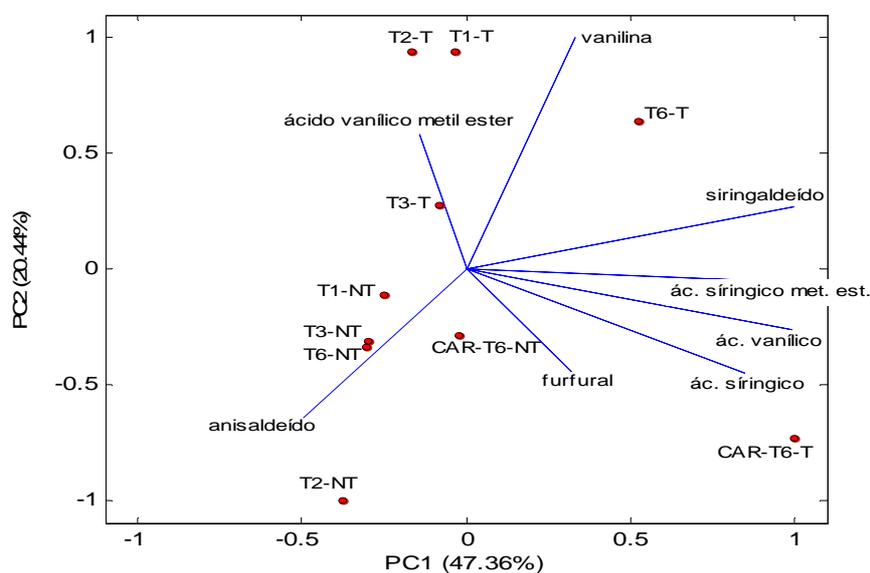


Figura 21 *PCA* dos tratamentos e compostos da madeira do louro-vermelho comparados ao carvalho analisados no GC-MS

O T1-T e o T2-T foram influenciados pelo vetor vanilina, porém, o vetor do ácido vanílico metil ester também influenciou o T2-T, mesmo que esse vetor não tenha tanto peso quanto os demais vetores. O CAR-T6-NT diferenciou-se por apresentar maior valor de % de área para furfural.

O T6-T apresenta diferenças por apresentar altos valores de % de área de siringaldeído e vanilina. Os compostos ácido vanílico, siríngico e siríngico metil ester foram os vetores responsáveis por diferenciar o CAR-T6-T. O siringaldeído apresentou vetor entre o T6-T e CAR-T6-T, pois, esse composto está presente com valores de % de área similares para os dois tratamentos.

Há compostos típicos que não foram detectados nos extratos de alguns tratamentos nas espécies amazônicas e também para o carvalho. Contudo podem não ter sido detectados por fatores limitantes relacionados à metodologia e/ou mesmo pela influência dos tratamentos como o tempo de armazenamento e termotratamento.

As madeiras que não foram termotratadas apresentaram compostos com baixos valores de % de área em relação às termotratadas, ou não foram detectados. Os extratos com tempo de armazenamento de 6 meses apresentaram maiores valores de % de área e maior número de compostos. Nas madeiras termotratadas o número de compostos encontrados foi maior.

Outros compostos considerados importantes, que foram encontradas em bebidas armazenadas em barris de madeira, como sinapaldeído, coniferaldeído, ácido gálico e elágico, não foram encontrados ou detectados neste trabalho.

Os compostos sinapaldeído e coniferaldeído são os precursores do siringaldeído e vanilina, respectivamente. Compostos como o sinapaldeído e coniferaldeído, sofrem em curto espaço de tempo, reações que levam à formação de siringaldeído e vanilina que, por sua vez originam os ácidos, os quais originam ésteres que alteram positivamente o sabor e o aroma do produto (SILVA, 2006).

Os ácidos gálico e elágico são derivados dos taninos. Então sua presença sofre influência do teor de taninos que cada espécie possui. O jatobá foi a espécie que apresentou maior teor de taninos, porém, seus extratos não apresentaram os ácidos gálico e elágico ou não foram detectados.

5 CONCLUSÃO

A madeira do angelim-pedra e o louro-vermelho foram as que apresentaram densidade básica mais próximas à do carvalho. As madeiras amazônicas apresentam maiores teores de lignina em relação às principais espécies utilizadas para armazenar bebida.

Na análise térmica das amostras foi observado que a madeira de jatobá apresentou menor perda de massa a 380 °C em relação às outras espécies. Provavelmente isso ocorreu devido à estrutura da lignina dessa madeira.

Entre as espécies estudadas o jatobá e o louro-vermelho foram as que apresentaram o maior e o menor teor de taninos, respectivamente. A quantidade de compostos fenólicos presentes na madeira foi comprovada, também, pelas intensidades das bandas nos espectros de UV obtidos a partir dos extratos.

O tempo de armazenamento (1, 2, 3 e 6 meses) dos corpos de prova na solução hidroalcoólica teve influência na quantidade e número de compostos encontrados nos extratos. Na maioria dos casos, quanto maior o tempo de extração, maior a quantidade de cada composto na solução e maior o número de compostos encontrados.

Houve diferenças significativas entre os extratos das madeiras termotrataadas e não termotrataadas com relação à coloração, quantidade e número de compostos.

Os compostos identificados nas madeiras amazônicas, principalmente o siringaldeído, podem indicar a utilização dessas espécies (exceto o angelim-pedra devido à presença de óleo-resina) para o armazenamento de bebidas destiladas quando comparadas ao carvalho. Destacando-se as madeiras do jatobá e louro-vermelho com termotrataamento. Porém, outros estudos como análises sensoriais devem ser realizados para verificar a aceitabilidade dessas madeiras no armazenamento de bebida.

REFERÊNCIAS

ABREU LIMA, T. L.; MAIA, A. B. R. A.; OLIVEIRA, E. S. Efeitos sensoriais da adição de extratos de diferentes madeiras à cachaça. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 23, n. 2, p. 347-360, jul./dez. 2005.

ALCARDE, A. R.; SOUZA, P. A.; BELLUCO, A. E. S. Aspectos da composição química e aceitação sensorial da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de diferentes madeiras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, p. 226-232, maio 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11941**: madeira - determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL. **Normas técnicas ABCP**. São Paulo, 1974.

AQUINO, F. W. B. et al. Determinação de marcadores de envelhecimento em cachaças. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 1, p. 145-149, jan./mar. 2006a.

AQUINO, F. W. B. et al. Phenolic compounds in imburana (*Amburana cearensis*) power extracts. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 221, n. 6, p. 739-745, Aug. 2005.

AQUINO, F. W. B. et al. Simultaneous determination of aging markers in sugar cane spirits. **Food Chemistry**, London, v. 98, n. 3, p. 569-574, 2006b.

ÁVILA, F.; SILVA, S.; LEÃO, N. V. M. **Árvores da Amazônia**. São Paulo: Empresa das Artes, 2006. 243 p

BRAGA, R. **Plantas do Nordeste**: especialmente do Ceará. 4. ed. Natal: UFRN, 1960. 540 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n. 13, de 29 de junho de 2005. Aprova o regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para cachaça. **Diário Oficial [da] União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 30 jun. 2005. Seção 1.

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

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

CARDELLO, H. M. A. B.; FARIA, J. B. Modificações físico-químicas e sensoriais de cachaça de cana durante o envelhecimento em tonel de carvalho (*Quercus alba L.*). **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 15, n. 2, p. 87-100, jul./dez.1997.

CASTRO, A. H. F. et al. Calogênese e teores de fenóis e taninos totais em barbatimão [*Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville]. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 33, n. 2, p. 385-390, mar./abr. 2009.

CHATONNET, P. et al. Monitoring toasting intensity of barrels by chromatographic analysis of volatile compounds from toasted oak wood. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Davis, v. 47, n. 10, p. 4310-4318, Oct. 1999.

CLAY, J. W.; SAMPAIO, P. T. B.; CLEMENT, C. R. **Biodiversidade amazônica**: exemplos e estratégia de utilização. Manaus: SEBRAE/INPA, 2000. 409 p.

CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 481-487, mar./abr. 2007.

DE ROSSO, M. et al. Changes in chemical composition of a Red Wine Aged in Acacia, Cherry, Chestnut, Mulberry, and Oak Wood Barrels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Davis, v. 57, n. 5, p. 1915–1920, Mar. 2009a.

DE ROSSO, M. et al. Chemical compounds released from five different woods used to make barrels for aging wines and spirits: volatile compounds and polyphenols. **Wood Science and Technology**, Berlin, v. 43, n. 5/6, p. 375-385, Aug. 2009b.

DE SIMÓN, B. F.; MUIÑO, I.; CADAHÍA, E. Characterization of volatile constituents in commercial oak wood chips. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Davis, v. 58, n. 17, p. 9587-9596, Sept. 2010.

DIAS, S.; MAIA, A.; NELSON, D. Efeito de diferentes madeiras sobre a composição da aguardente de cana envelhecida. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, n. 3, Aug. 1998. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20611998000300014>. Acesso em: 22 jan. 2012.

FEDALTO, L. C.; MENDES, I. C. A.; CORADIN, V. T. R. **Madeiras da Amazônia**: descrição do lenho de 40 espécies ocorrentes na Floresta Nacional do Tapajós. Brasília: IBAMA, 1989. 156 p.

FERREIRA, O. P. et al. (Coord.). **Madeira**: uso sustentável na construção civil. São Paulo: IPT, 2003. 59 p.

FORLIN, F. J. **Maturação de aguardente de cana composta com extrato de madeira de carvalho em embalagem de Polietileno tereftalato (PET)**. 2005. 182 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

LEÃO, M. M. **Influência do termotratamento na composição química da madeira de (*Amburana cearensis*), bálsamo (*Myroxylon balsamum*) e carvalho (*Quercus* sp.) e o impacto no aroma de uma modelo de cachaça** 2006. 86 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais com opção em Tecnologia de Produtos Florestais) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2006.

LOUREIRO, A. A.; FREITAS, J. A.; FREITAS, C. A. A. **Essências madeireiras da Amazônia**. Manaus: MCT/INPA-CPPF, 1997. v. 3.

LOUREIRO, A. A.; SILVA, M. F.; ALENCAR, J. C. **Essências madeireiras da Amazônia**. Manaus: INPA, 1979. v. 1.

LOUREIRO, A. A.; SILVA, M. F. **Catálogo das madeiras da Amazônia**. Belém: SUDAM, 1968. v. 1.

MADRERA, R. R. et al. Alternative woods for - aging distillates an insight into their phenolic profiles and antioxidant activities. **Food Science and Biotechnology**, Berlin, v. 19, n. 4, p. 1129-1134, Aug. 2010.

- MAGA, J. A. The contribution of wood to the flavor of alcoholic beverages. **Food Reviews International**, Londres, v. 5, n. 1, p. 39-99, 1989.
- MAINIERI, C.; CHIMELO, J. P. **Fichas de características das madeiras brasileiras**. 2. ed. São Paulo: IPT, 1989. 420 p.
- MATOS, G. D. et al. Análise exploratória em química analítica com emprego de quimiometria: PCA e PCA de imagens. **Analytica**, São Paulo, n. 6, p. 38 - 50, ago./set. 2003.
- MENDES, L. M. et al. Influência da qualidade da madeira no envelhecimento de aguardentes. In: CARDOSO, M. G. **Produção artesanal de aguardente**. Lavras: UFLA, 2001. p. 191- 227.
- MENDHAM, J. et al. **Vogel's textbook of quantitative chemical analysis**. 6. ed. Edinburgh: Prentice Hall, 2000.
- MIRANDA, M. B. et al. Perfil físico-químico de aguardente durante envelhecimento em tonéis de carvalho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, p. 84-89, dez. 2008. Supl.
- MIRANDA, M. B.; HORII, J.; ALCARDE, A. R. Estudo do efeito da irradiação Gamma (^{60}CO) na qualidade da cachaça e no tonel de envelhecimento. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 4, p. 772-778, out./dez. 2006.
- MORI, F. A. et al. Utilização de eucaliptos e de madeiras nativas no armazenamento da aguardente de cana-de-açúcar. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 3, set./dez. 2003.
- MOSEDALE, J. R.; PUECH, J. L. Wood maturation of distilled beverages. **Food Science & Technology**, London, v. 9, n. 3, p. 95 -101, 1998.
- MUNALULA, F.; MEINCKEN, M. An evaluation of South African fuelwood with regards to calorific value and environmental impact. **Biomass and Bioenergy**, Cambridge, v. 33, n. 3, p. 415-420, Mar. 2009.
- NISHIMURA, K.; MATSUYAMA, R. Maturation and maturation chemistry. In: PIGGOTT, J. R.; SHARP, R.; DUNCAN, R. E. B. **The science and technology of whiskies**. New York: Longman Scientific & Technical, 1989. p. 235-263.

NUNES, C. A. **Abordagem quimiométrica da oxidação de glicerol sobre nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado**. 2011. 103 p. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

ÓRFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials – three independent reactions model. **Fuel**, London, v. 78, n. 3, p. 349-358, Feb. 1999.

PARAZZI, C. et al. Avaliação e caracterização dos principais compostos químicos da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de carvalho (*Quercus* sp.). **Ciência Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 1, p. 193-199, jan./mar. 2008.

PAULA, J. E.; ALVES, J. L. H. **Madeiras nativas: anatomia, dendrologia, dendrometria, produção e uso**. Brasília: Fundação Mokiti Okada, 1997. 544 p .

PAULA, L. E. R. et al. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne**, Lavras, v. 17, n. 2, p. 237-246, Apr./June 2011.

PUECH, J. L. Characteristics of oak wood and biochemical aspects of Armagnac aging. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 35, n. 2, p. 77-81, 1984.

PUECH, J. L. et al. Évolution de divers constituants volatils et phenoliques des eaux-de-vie de cognac au cours de leur vieillissement. **Sciences des Aliments**, Paris, v. 4, p. 65-80, 1984.

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

PUECH, J. L. Phenolic compounds in oak wood extracts used in the aging of brandies. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 42, n. 2, p. 165-172, 1988.

RAMOS, K. B. L. **Estudo anatômico macro e microscópico do lenho de seis espécies do gênero *Dipteryx* Schreber (Fabaceae) da Amazônia brasileira**. 1992. 90 p. Dissertação (Mestrado em Botânica) - Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia/ Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 1992.

R DEVELOPMENT CORE TEAM. **R**: language and environment for statistical computing. Vienna: R Foundation for Statistical Computing, 2008. Disponível em: <<http://www.R-project.org>>. Acesso em: 15 jan. 2010.

RIZZINI, C. T. **Plantas do Brasil**: árvores e madeiras úteis do Brasil: manual de dendrologia brasileira. São Paulo: E. Bluche, 1971. 294 p.

SANTANA, M. A. E.; OKINO, E. Y. A. Chemical composition of 36 Brazilian Amazon forest wood species. **Holzforschung**, Berlin, v. 61, p. 469–477, Aug. 2007.

SANTOS, E. **Nossas madeiras**. Belo Horizonte: Itatiaia, 1987. v. 7, 313 p.

SEFTON, M. A.; FRANCIS, L. I.; WILLIAMS, P. J. Volatile norisoprenoid compound as constituents of oak woods used in wine on spirit maturation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Davis, v. 38, n. 11, p. 2045-2049, Nov. 1990.

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GOMEZ, E. O. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2003, Campinas. Anais... Campinas: [s. n.], 2003. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC00000002200000200022&lng=en&nrm=abn>. Acesso em: 31 out. 2011.

SHREV, R. N.; BRINK, J. A. Indústria de fermentação. In: SHEREV, R. N. (Ed.). **Indústrias de processos químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980. p. 469-495.

SILVA, A. A. **Compostos fenólicos em madeiras brasileiras**. 2006.130 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

SILVA, A. A. et al. Coumarins and phenolic fingerprints of oak and Brazilian woods extracted by sugarcane spirit. **Journal of Separation Science**, Weinheim v. 32, n. 21, p. 3681-3691, Nov. 2009.

SILVA, A. A. et al. Identificação de extratos etanólicos de madeiras utilizando seu espectro eletrônico de absorção e análise multivariada. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, p. 1-4, 2012. Supl.

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

VASCONCELLOS, F. J. et al. **Madeiras tropicais de uso industrial do Maranhão**: características tecnológicas. Manaus: INPA/UFMA, 2001. 96 p.

WATERHOUSE, A. L. Determination of total phenolics. In: WROLSTAD, R. E. **Current protocols in food analytical chemistry**. New York: J. Wiley & Sons, 2002. p. 1-4.