



Inovação tecnológica na produção de aguardente de mel envelhecida com madeira de acácia

Carlos Alberto Lopes Antunes

Orientadores

Professora Doutora Ofélia Maria Serralha dos Anjos

Doutora Ilda Maria Justino Caldeira

Mestre Soraia Inês Pedro

Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Castelo Branco para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Inovação e Qualidade na Produção Alimentar, realizada sob a orientação científica do Professor Coordenador Ofélia Maria Serralha dos Anjos, do Instituto Politécnico de Castelo Branco, da Doutora Ilda Maria Justino Caldeira do Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária e da Mestre Soraia Inês Pedro do Instituto Politécnico de Castelo Branco.

Março de 2024

Composição do júri

Presidente do júri

Doutor, Paulo Alexandre Justo Fernandez

Vogais

Doutora, Ofélia Maria Serralha dos Anjos

Professora Coordenadora da Escola Superior Agrária de Castelo Branco

Doutora, Maria Eugénia Gallardo

Professora Auxiliar da Universidade da Beira Interior

Dedicatória

Desta forma encerro mais uma etapa do meu percurso académico. Percurso este com altos e baixos que foram ultrapassados graças ao suporte da minha família.

Vou dedicar este trabalho, de forma muito especial, ao meu filho Lourenço e a minha esposa Ana Caetano que estiveram sempre presentes para mim e que, em momentos de ausência me confortaram, com todo o carinho e amor.

Aos meus pais e irmãos onde nunca faltaram palavras de motivação e incentivo para continuar e encerrar este capítulo. Sempre presentes e prontos ajudar no que fosse preciso, principalmente nos momentos onde o cansaço vencia a vontade de continuar.

Aos meus sogros, pela presença, ajuda e dedicação nos momentos de ausência. Pelas conversas e momentos de apoio partilhados ao longo desta jornada. Aos amigos mais próximos, que não só acompanharam o processo, como me davam conselhos e prestavam apoio incondicionalmente.

Quero aproveitar o momento para dedicar este trabalho à “Equipa Maravilha”. Uma equipa fantástica com um espírito de trabalho motivador, cheia de conhecimento e onde se geraram momentos de amizade incríveis.

Não existem palavras suficientes para agradecer a todos vós!

A minha vitória é vossa!

Que venha o próximo desafio!

Obrigado por tudo!!

Agradecimentos

A realização deste trabalho não teria sido possível sem o apoio e contribuição de diversas pessoas e instituições, às quais expresso a minha sincera gratidão.

Agradeço à orientadora, Doutora Ofélia Anjos, pela orientação, dedicação, paciência demonstrada em cada fase deste processo e pela partilha valiosa de conhecimento. À orientadora, Doutora Ilda Caldeira, pela orientação dada, pela disponibilidade, pela partilha de conhecimento e hospitalidade durante este processo, especialmente, na minha passagem por Dois Portos. À orientadora Mestre Soraia Pedro pela ajuda, pelo companheirismo, disponibilidade e orientação demonstrada ao longo deste trabalho.

Agradeço à Escola Superior Agrária, pelo ambiente académico que proporcionou e pelos recursos disponibilizados, que foram fundamentais para a concretização deste estudo.

Ao INIAV- Dois Portos pela oportunidade de efetuar uma parte do meu estágio, onde me foi garantido o máximo de comodidade.

Um agradecimento para a empresa J. C. DIAS, Lda pela disponibilidade e operacionalidade na queima das madeiras usadas no ensaio.

Expresso a minha profunda gratidão aos meus pais e familiares, pelo apoio incondicional, estímulo constante e compreensão nos momentos desafiantes. Cada palavra de encorajamento foi um farol a iluminar o caminho.

Agradeço aos amigos e colegas que, de uma forma ou de outra, contribuíram com apoio emocional, tornando esta etapa mais significativa.

Por fim, um agradecimento especial a todos os participantes deste trabalho, cuja colaboração foi essencial para a elaboração deste estudo.

A todos, o meu mais sincero agradecimento. Este trabalho é fruto do esforço coletivo e do apoio generoso que recebi ao longo deste percurso académico. Obrigado por fazerem parte desta conquista.

Obrigado!!!!

Este trabalho teve apoio do Projeto Acacia4fireprev PCIF/GVB/0145/2018
(<https://www.acacia4fireprev.com>).

Inovação tecnológica na produção de aguardente de mel envelhecida com madeira de acácia

Carlos Alberto Lopes Antunes

Resumo

O envelhecimento de aguardentes com madeira é um processo tecnológico valorizador da qualidade final de bebidas. Nesta fase a aguardente adquire novos aromas, melhora as suas características sensoriais e adquire cor característica, que é valorizada pelo consumidor. A aguardente de mel é um produto resultante da atividade apícola obtido pela fermentação e destilação do mel e com características aromáticas diferenciadoras. Este trabalho teve como objetivo avaliar a potencialidade de um novo destilado à base de aguardente de mel envelhecida com madeira de Acácia. O ensaio teve uma duração de três meses e foi realizado à escala laboratorial usando, no envelhecimento, madeiras, com queima média, de cinco espécies diferentes de Acácia. Para caracterizar este produto foi determinada a massa volúmica, título alcoométrico volúmico, extrato seco, acidez total, volátil e fixa, pH, características cromáticas, análise de voláteis por GC-FID e GC-MS, espectroscopia vibracional (NIR e FT-RAMAN) e análise sensorial com painel treinado. Os resultados das análises físico-químicas mostraram que o teor alcoólico se manteve constante durante o envelhecimento, a heterogeneidade das madeiras refletiu-se nas diferenças significativas encontradas no teor de extrato seco e nas características cromáticas. O envelhecimento proporcionou para todas as modalidades um aumento da acidez total e conseqüente aumento de pH. Verificou-se a presença de compostos voláteis minoritários (furfural, ácido decanoico, 2-feniletanol e vanilina) assim como um teor nulo de metanol nas aguardentes. Na análise sensorial, os resultados sugerem a possibilidade de diferenciação organoléptica das aguardentes, em função da espécie de madeira usada no envelhecimento sendo a amostra de aguardente de mel envelhecida com madeira de carvalho-francês e a amostra de aguardente de mel envelhecida com madeira de *Acacia melanoxylon* as mais apreciadas.

Palavras chave

Aguardente de mel; Acácia; Envelhecimento; Análise sensorial; Compostos voláteis.

Innovation in the Technological Production of Aged Honey Brandy with Acacia Wood

Carlos Alberto Lopes Antunes

Abstract

The ageing of spirits with wood is a technological process that enhances the final quality of beverages. During this phase, the spirit acquires new aromas, improves its sensory characteristics, and develops a distinctive colour, which is valued by consumers. Honey spirit is a product resulting from beekeeping activity obtained through the fermentation and distillation of honey, with distinctive aromatic characteristics. This study aimed to evaluate the potential of a new distilled spirit based on honey spirit aged with Acacia wood. The experiment lasted for three months and was conducted on a laboratory scale using wood with medium toasting levels from five different species of Acacia for ageing. To characterize this product, density, alcoholic strength by volume, dry extract, total acidity, volatile and fixed acidity, pH, chromatic characteristics, volatile analysis by GC-FID and GC-MS, vibrational spectroscopy (NIR and FT-RAMAN), and sensory analysis with a trained panel were determined. The results of the physicochemical analyses showed that the alcohol content remained constant during ageing, and the heterogeneity of the woods was reflected in the significant differences found in the dry extract content and chromatic characteristics. Ageing led to an increase in total acidity and a consequent increase in pH for all samples. Minor volatile compounds (furfural, decanoic acid, 2-phenylethanol, and vanillin) were detected, as well as no methanol content in the spirits. In the sensory analysis, the results suggest the possibility of organoleptic differentiation of the spirits based on the wood species used for ageing, with the samples of honey spirit aged with French oak and honey spirit aged with Acacia melanoxylon wood being the most appreciated.

Keywords

Honey brandy; Acacia; Aging; Sensory analysis; Volatile compounds.

Índice geral

1. Introdução.....	1
2. Aguardente de mel	2
3. Envelhecimento de aguardentes.....	4
Uso de madeiras no envelhecimento de bebidas alcoólicas	5
Madeira de acácia	5
4. Análise Sensorial.....	7
5. Material e Métodos	9
5.1. Delineamento experimental e Amostragem	9
5.2. Determinações analíticas em aguardentes.....	10
5.2.1. Título alcoométrico volúmico.....	10
5.2.2. Massa volúmica e extrato seco	11
5.2.3. Acidez e pH	11
5.2.4. Características cromáticas.....	12
5.2.5. Composição volátil.....	12
<i>Quantificação dos compostos voláteis majoritários</i>	12
<i>Quantificação dos compostos voláteis minoritários</i>	13
<i>Identificação dos compostos voláteis</i>	13
5.2.6. Espectroscopia vibracional.....	13
5.2.7. Análise sensorial	14
5.3. Tratamentos de resultados.....	15
6. Resultados e Discussão.....	16
6.1. Parâmetros físico-químicos.....	16
6.2. Características cromáticas.....	19
6.3. Composição volátil	22
6.4. Espectroscopia vibracional	32
6.5. Análise Sensorial.....	36
6.5.1. Atributos da cor.....	38
6.5.2. Atributos do aroma	39
6.5.3. Atributos do sabor	40
6.5.4. Avaliação Global	41
7. Considerações Finais	44

Referências Bibliográficas..... 45

Índice de figuras

Figura 1 - Espécies de Acácia usadas para o envelhecimento de aguardente de mel. AME - <i>Acacia melanoxylon</i> ; ADE - <i>Acacia dealbata</i> ; AMI - <i>Acacia mearnsii</i> ; ASA - <i>Acacia saligna</i> ; ALO - <i>Acacia longifolia</i>	9
Figura 2 – Esquema do ensaio de envelhecimento das amostras de aguardente de mel.....	10
Figura 3 - Variação da acidez total, volátil e fixa nas amostras de aguardente de mel envelhecidas em madeira de diferentes espécies de acácia. LCF – Carvalho francês; ADE – <i>Acacia dealbata</i> ; AME – <i>Acacia melanoxylon</i> ; AMI – <i>Acacia mearnsii</i> ; ASA – <i>Acacia saligna</i> ; ALO – <i>Acacia longifolia</i> ; C - Controlo – aguardente sem madeira.....	18
Figura 4 - Amostras de aguardente de mel envelhecidas analisadas. LCF – Carvalho francês; ADE – <i>Acacia dealbata</i> ; AME – <i>Acacia melanoxylon</i> ; AMI – <i>Acacia mearnsii</i> ; ASA – <i>Acacia saligna</i> ; ALO – <i>Acacia longifolia</i> ; C - Controlo – aguardente sem madeira.....	20
Figura 5 - Análise em componentes principais para os parâmetros físico-químicos e características cromáticas em aguardente de mel envelhecida nas diferentes modalidades. LCF – Carvalho francês; ADE – <i>Acacia dealbata</i> ; AME – <i>Acacia melanoxylon</i> ; AMI – <i>Acacia mearnsii</i> ; ASA – <i>Acacia saligna</i> ; ALO – <i>Acacia longifolia</i> ; ES – Extrato seco; AF – Acidez fixa.....	21
Figura 6 - Análise em componentes principais para os parâmetros físico-químicos e características cromáticas em aguardente de mel envelhecida nas modalidades com madeira de acácia. ADE – <i>Acacia dealbata</i> ; AME – <i>Acacia melanoxylon</i> ; AMI – <i>Acacia mearnsii</i> ; ASA – <i>Acacia saligna</i> ; ALO – <i>Acacia longifolia</i>	22
Figura 7 - Análise em componentes principais para os compostos voláteis maioritários em aguardente de mel envelhecida com madeira de Acácia, carvalho francês e sem envelhecimento. LCF – Carvalho francês; ADE – <i>Acacia dealbata</i> ; AME – <i>Acacia melanoxylon</i> ; AMI – <i>Acacia mearnsii</i> ; ASA – <i>Acacia saligna</i> ; ALO – <i>Acacia longifolia</i>	26
Figura 8 - Análise em componentes principais para os compostos voláteis maioritários em aguardente de mel envelhecida com madeira de Acácia. ADE – <i>Acacia dealbata</i> ; AME – <i>Acacia melanoxylon</i> ; AMI – <i>Acacia mearnsii</i> ; ASA – <i>Acacia saligna</i> ; ALO – <i>Acacia longifolia</i> ;	27
Figura 9 - Análise de componentes principais para compostos voláteis minoritários em aguardente de mel envelhecida com madeira de Acácia e Carvalho francês. LCF – Carvalho francês; ADE – <i>Acacia dealbata</i> ; AME – <i>Acacia melanoxylon</i> ; AMI – <i>Acacia mearnsii</i> ; ASA – <i>Acacia saligna</i> ; ALO – <i>Acacia longifolia</i>	32
Figura 10 - Espectros de absorção NIR de todas as amostras de aguardentes de mel envelhecidas com madeira de Acácia e carvalho.	33
Figura 11 - Análise de componentes principais, com representação dos scores, a partir de dados espectrais adquiridos no NIR, da aguardente de mel envelhecida com madeira de acácia e carvalho francês durante 3 meses. LCF – Carvalho-francês; ADE – <i>Acacia dealbata</i> ; AME – <i>Acacia melanoxylon</i> ; AMI – <i>Acacia mearnsii</i> ; ASA – <i>Acacia saligna</i> ; ALO – <i>Acacia longifolia</i>	34

Figura 12 - Espectros de todas as amostras de aguardentes de mel envelhecidas com madeira de acácia e carvalho obtidas por FT-RAMAN com correção da linha de base.....	34
Figura 13 - Análise de componentes principais, com representação dos scores, a partir de dados espectrais adquiridos no FT-RAMAN da aguardente de mel envelhecida com madeira de acácia e carvalho francês durante 3 meses. LCF – Carvalho-francês; ADE – <i>Acacia dealbata</i> ; AME – <i>Acacia melanoxylon</i> ; AMI – <i>Acacia mearnsii</i> ; ASA – <i>Acacia saligna</i> ; ALO – <i>Acacia longifolia</i>	36
Figura 14 - Representação gráfica dos 5 atributos da cor submetidos na análise sensorial das amostras de aguardente de mel envelhecida e do controlo. LCF – Carvalho-francês; ADE – <i>Acacia dealbata</i> ; AME – <i>Acacia melanoxylon</i> ; AMI – <i>Acacia mearnsii</i> ; ASA – <i>Acacia saligna</i> ; ALO – <i>Acacia longifolia</i> ; C - Controlo – aguardente sem madeira. * diferenças significativas para amostras de aguardente de mel com madeira de acácia.....	39
Figura 15 - Representação gráfica dos 17 atributos do aroma submetidos na análise sensorial das amostras de aguardente de mel envelhecida e do controlo. LCF – Carvalho-francês; ADE – <i>Acacia dealbata</i> ; AME – <i>Acacia melanoxylon</i> ; AMI – <i>Acacia mearnsii</i> ; ASA – <i>Acacia saligna</i> ; ALO – <i>Acacia longifolia</i> ; C - Controlo – aguardente sem madeira. * diferenças significativas para amostras de aguardente de mel com madeira de acácia.....	40
Figura 16 - Representação gráfica dos 12 atributos do sabor submetidos na análise sensorial das amostras de aguardente de mel envelhecida e do controlo. LCF – Carvalho-francês; ADE – <i>Acacia dealbata</i> ; AME – <i>Acacia melanoxylon</i> ; AMI – <i>Acacia mearnsii</i> ; ASA – <i>Acacia saligna</i> ; ALO – <i>Acacia longifolia</i> ; C - Controlo – aguardente sem madeira. * diferenças significativas para amostras de aguardente de mel com madeira de acácia.....	41
Figura 17 - Representação gráfica da apreciação global das amostras de aguardente de mel envelhecida e do controlo. LCF – Carvalho-francês; ADE – <i>Acacia dealbata</i> ; AME – <i>Acacia melanoxylon</i> ; AMI – <i>Acacia mearnsii</i> ; ASA – <i>Acacia saligna</i> ; ALO – <i>Acacia longifolia</i> ; C - Controlo – aguardente sem madeira. * diferenças significativas para amostras de aguardente de mel com madeira de acácia.....	42
Figura 18 - Análise de componentes principais para os atributos da cor (assinalados a magenta), sabor (assinalados a laranja), aroma (assinalados a azul) e apreciação global (assinalada a preto) determinados nas aguardentes de mel envelhecidas com madeira de Acácia e Carvalho francês (assinaladas a verde). LCF – Carvalho-francês; ADE – <i>Acacia dealbata</i> ; AME – <i>Acacia melanoxylon</i> ; AMI – <i>Acacia mearnsii</i> ; ASA – <i>Acacia saligna</i> ; ALO – <i>Acacia longifolia</i> ; C - Controlo – aguardente sem madeira.....	43

1. Introdução

O uso de ingredientes naturais na produção de bebidas alcoólicas tem uma longa história que remonta a séculos atrás. Uma dessas práticas é a produção de um fermentado de mel, o hidromel. Também a destilação do hidromel permite a obtenção da aguardente de mel, a qual apresenta um sabor distintivo e uma riqueza sensorial única. A aguardente de mel possui características particulares que a tornam apreciada por conhecedores de destilados em todo o mundo, aparecendo referenciada como produto local a usar nas estratégias de turismo e desenvolvimento rural (Correia e Carvalho, 2009).

Além disso, o envelhecimento de aguardentes com madeira é uma etapa crucial no processo de produção de vários tipos de bebidas destiladas, pois adiciona complexidade, profundidade e nuances de sabor à bebida. A interação entre a aguardente e a madeira durante o período de envelhecimento resulta em transformações químicas que conferem aromas e sabores únicos, muitas vezes influenciados pelo tipo de madeira utilizada e pelo tempo de envelhecimento (Belchior et al., 2001).

A disseminação de espécies invasoras representa uma ameaça significativa para os ecossistemas naturais em todo o mundo, causando danos ambientais e económicos consideráveis. Entre essas espécies, a acácia (*Acacia* spp.) emergiu como uma das preocupações principais devido à sua capacidade de proliferar rapidamente e dominar habitats nativos, deslocando espécies autóctones e alterando a biodiversidade local.

Diante desse desafio, têm surgido várias estratégias para controlar a propagação da acácia e mitigar os seus impactos negativos. Uma dessas abordagens envolve o uso da própria madeira de acácia como recurso para combater a sua disseminação. Assim pretende-se transformar um problema ambiental numa solução sustentável, mostrando-se promissor aproveitar os recursos das árvores invasoras de maneira consciente e estratégica.

Neste contexto, pretende-se explorar o potencial da madeira de várias espécies de acácia na produção de aguardente de mel com envelhecimento, destacando, por um lado, as suas contribuições para a diversidade e a sofisticação da bebida resultante, e por outro, como meio de prevenir a sua disseminação, realçando os benefícios ambientais e económicos desta abordagem inovadora.

2. Aguardente de mel

A aguardente é uma bebida espirituosa que resulta da destilação de fermentados de diferentes produtos (uvas, bagaço, frutos, etc.) que contenham álcool e que se encontra devidamente regulamentada (Regulamento UE nº 787/2019).

São produzidos vários tipos de aguardente (aguardentes vínicas, de frutos, cereais e vegetais), mas as mais usuais em Portugal (na região centro) são as aguardentes vínicas e bagaceiras. No entanto, verifica-se uma pequena produção de aguardentes de frutos e de outros derivados. No caso da aguardente de mel, encontramos à venda no mercado português diferentes produtos de pequenos produtores, maioritariamente comercializados sem envelhecimento em madeira.

De acordo com o Regulamento (UE) 2019/787, entende-se por aguardente de mel: uma bebida espirituosa obtida exclusivamente por fermentação e destilação de mosto de mel, destilada a menos de 86 % vol., de modo a que o destilado apresente as características organoléticas das matérias-primas utilizadas sendo o título alcoométrico volúmico mínimo de 35 %. A aguardente de mel não pode ser aromatizada e só pode conter caramelo adicionado como meio para adaptar a cor. Só pode ser edulcorada com mel.

A aguardente de mel tem sido alvo de alguns estudos devido ao seu forte potencial económico e também interesse na diversificação de produtos por parte dos apicultores (Anjos et al., 2017; Botelho et al., 2020; Pino & Fajardo, 2011).

O trabalho de Anjos et al. (2017) mostrou a possibilidade da utilização do mel e de águas de lavagens de ceras (com conteúdo apropriado de mel) resultantes da atividade apícola para a obtenção de aguardentes de mel (Anjos et al., 2017). Este trabalho bem como o trabalho de da Silva et al. (2017) evidenciaram as características da matéria-prima bem como o processo de fermentação como fatores determinantes na composição da aguardente obtida.

A produção de aguardente envolve a elaboração do mosto, adição de levedura seguida da fermentação e destilação. A elaboração do mosto representa uma etapa distintiva para diversas variedades de aguardente, considerando a utilização de diferentes matérias-primas. No caso da aguardente de mel, podem ser empregados o mel, a água de lavagem de ceras, ou ambas (Anjos et al., 2017). A fermentação (Pereira et al., 2015) ocorre em condições anaeróbias com a presença de leveduras (Pereira et al., 2009) que convertem os açúcares do mosto em álcool, dióxido de carbono e outros metabolitos durante um período de tempo (que depende da quantidade de açúcares presentes no mosto, sendo esta etapa bastante demorada no caso da aguardente de mel). A destilação é a operação que permite obter a aguardente, na qual ocorre a separação dos componentes voláteis provenientes da fermentação por ação do calor. Esta operação pode ser realizada em modo descontínuo (alambique) ou em modo contínuo (colunas de destilação).

O destilado, quando obtido em alambique, dever ser separado em três frações: “Cabeça” (2-4 % do destilado), “Coração” (70-80 % do destilado) e “Cauda” (10-20 % do destilado). A fração da “cabeça” é rejeitada pelos maus odores e por apresentar teores elevados dos compostos acetaldeído e acetato de etilo, a fração do “coração” é a que apresenta as melhores características sensoriais sendo por isso a que vai constituir a bebida final e a fração “cauda” rica em compostos com pouca volatilidade (furfural e lactato de etilo) deve ser separada por apresentar aromas muito desagradáveis, podendo ser aproveitada para recuperação dos resíduos de etanol numa segunda destilação (Anjos et al., 2020a).

Após a produção, as aguardentes, devem ser submetidas a análise para controlo de alguns compostos cujos teores se encontram regulamentados (Regulamento (UE) 2019/787) e que conferem perigo para a saúde pública quando ingeridos acima da quantidade permitida por lei. O metanol é um desses compostos que deve ser controlado devido aos seus efeitos neurotóxicos (Moral et al., 2015). Neste contexto a aguardente de mel tem a vantagem de ter quantidades muito baixas ou até mesmo nulas deste composto (Anjos et al., 2016).

Durante a fermentação em resultado de atividade enzimática e do metabolismo das leveduras são formados vários compostos voláteis (Yilmaztekin & Cabaroglu, 2011) como o acetaldeído, o acetato de etilo, o metanol e os álcoois superiores como o butano-2-ol, o propan-1-ol, 2-metilpropan-1-ol, butan-1-ol, 2-metilbutan-1-ol e 3-metilbutan-1-ol, os quais aparecem em diferentes teores na bebida destilada (Botelho et al., 2020).

Os compostos voláteis presentes na aguardente de mel são muito importantes para garantir a autenticidade e qualidade do produto sendo que estes podem variar dependendo do tipo de mel utilizado para a fermentação (Anjos et al., 2017; Pino & Fajardo, 2011). Os compostos voláteis mais abundantes na aguardente de mel são os álcoois superiores, esteres etílicos provenientes de ácidos gordos e terpenos (Pino & Fajardo, 2011). O teor de metanol, na maioria das aguardentes de mel, é residual (Anjos et al., 2020a). Os compostos voláteis presentes na aguardente de mel apresentam grande importância no perfil sensorial. Anjos et al. (2017) reportou uma lista de 98 atributos destacando os atributos olfativos (frutado, floral, doce e vegetativo/herbáceo) como os mais frequentes e destacando a presença de atributos de sabor (fumado, doce e amargo).

3. Envelhecimento de aguardentes

O processo de envelhecimento, de acordo com o Regulamento UE nº 787/2019, consiste no armazenamento de bebidas, em barris de madeira durante um determinado período de tempo.

Este processo, que também pode ser designado por maturação, tem como objetivo conferir ao produto final diversas e importantes alterações organoléticas, químicas e físicas ao produto final tais como a alteração de cor, sabor e textura (Caldeira et al., 2006; Canas, 2017; Almeida, 2003).

Durante este processo, ocorrem vários fenómenos, nomeadamente a libertação de compostos fenólicos de baixo peso molecular e de taninos da madeira para a aguardente melhorando o perfil sensorial e aumentando o seu valor de mercado (Canas, 2017).

De acordo com Belchior et al., (2001) e Canas et al., (2009 e 2013) as alterações ocorrem através da difusão de oxigénio de forma lenta e contínua pelos micro poros existentes na madeira. O contacto da madeira com o produto proporciona a libertação de alguns compostos extraíveis da madeira alterando as características do produto.

De acordo com Rodríguez-Solana et al. (2017) vários fatores podem condicionar a qualidade do produto final como a composição do destilado, características da madeira (tipo de madeira, intensidade de queima, dimensão e estado de utilização), condições do espaço de armazenamento (circulação do ar, humidade relativa e temperatura), operações tecnológicas (Canas et al., 2019a) e duração do envelhecimento (García-Moreno et al., 2020).

O envelhecimento de aguardentes pode ser efetuado pelo processo vulgarmente denominado tradicional (em barricas de madeira) ou alternativo (aduelas imersas na bebida e em depósitos de aço inoxidável). As duas metodologias permitiram obter no caso das aguardentes víquicas, bebidas com características sensoriais e qualidade interessantes (Granja-Soares et al., 2020).

O envelhecimento tradicional consiste no armazenamento do produto em barricas de uma ou mais madeiras durante um ou mais anos. Esta prática é mais antiga e dispendiosa sendo que as barricas, no caso dos vinhos e whiskey, após algumas utilizações perdem grande parte dos compostos extraíveis (De Rosso et al., 2009).

O envelhecimento alternativo consiste na inserção de aduelas ou aparas de madeiras nos depósitos onde se encontra o produto destinado ao envelhecimento (Caldeira et al., 2013). Neste método de envelhecimento, usado em alguns países da Europa, é importante realçar que, à semelhança do método tradicional, existem fatores a considerar que podem afetar a qualidade final do produto envelhecido sendo estes, o tamanho e tipo dos fragmentos, tratamento térmico e tempo de envelhecimento (Anjos et al., 2020; Caldeira et al., 2010).

Uso de madeiras no envelhecimento de bebidas alcoólicas

O uso de madeira no envelhecimento de algumas aguardentes, como é o caso das vínicas, é fulcral para conferir e definir características sensoriais e organolépticas específicas e desejáveis (Canas et al., 2016).

Na sua composição química a madeira possui alguns compostos de elevada massa molecular, tais como a celulose, hemiceluloses e lenhinas e de menor massa molecular (como os compostos orgânicos – extrativos, e inorgânicos -cinzas) (Granja-Soares et al., 2020).

As características sensoriais como a cor, sabor e aroma são conferidos pelos compostos de baixo peso molecular extraídos da madeira tornando o processo de envelhecimento enriquecedor para a qualidade final do produto (Caldeira et al., 2010; Granja-Soares et al., 2020).

A seleção da madeira é muito importante pois irá fazer a diferença em várias fases do processo de envelhecimento. A madeira de carvalho é considerada, por muitos autores, a madeira que melhores resultados apresenta sendo assim a mais usada para processos de envelhecimento pois permite a incorporação de compostos fenólicos e substâncias antioxidantes à bebida como lactonas, os compostos furânicos, derivados da vanilina e derivados do fenol que apresentam correlações importantes com diversos aromas como baunilha, fumo, frutos secos (Rodríguez-Solana et al., 2017). O seu perfil químico, físico e mecânico é o que mais se adequa a todas as etapas do envelhecimento assim como para as características sensoriais do produto envelhecido (Anjos et al., 2013; Canas et al., 2013).

Contudo, outras madeiras despertaram o interesse na tecnologia de envelhecimento. A madeira de castanheiro apresenta fortes potencialidades para o envelhecimento de aguardentes vínicas (Caldeira et al., 2010) apresentando uma composição química muito específica (De Rosso et al., 2009) e enriquecedora (Topaloglu et al., 2021) permitindo aumentar a complexidade do produto, diminuir o custo associado e tornar o processo mais sustentável. A madeira de castanheiro contribui com um sabor único (notas de nozes e especiarias), cor e aroma agradáveis, quando comparadas com a madeira de carvalho, resultando em maturações mais subtis (Cerezo et al., 2014; Sanz et al., 2010).

Madeira de acácia

A acácia é uma espécie de planta originária da Austrália, porém, considerada invasora em muitas regiões do mundo, incluindo Portugal (da Costa et al., 2022; Correia et al., 2020; Pedro et al., 2023). Caracteriza-se pela sua grande capacidade de disseminação e crescimento rápido, o que a torna agressiva e competitiva com espécies nativas. Em Portugal, diversas espécies de acácia estão presentes, com destaque para

A. cyclops, *A. dealbata*, *A. longifolia*, *A. melanoxylon*, *A. saligna*, *A. retinodes*, *A. karroo*, *A. mearnsii* e *A. pycnantha* (R. Correia et al. (2020).

Existem alguns trabalhos indicando a utilização da madeira de acácia para envelhecimento de produtos como vinhos (Sanz et al., 2012) e vinagres (Cerezo et al., 2009), no entanto a espécie referenciada é a *Robinia pseudoacacia*, vulgarmente conhecida como acácia falsa (Cierjacks et al., 2013) que apresenta características morfológicas diferentes das espécies de acácia usadas neste trabalho. A madeira de acácia, *Robinia pseudoacacia*, quando submetida a uma queima controlada liberta compostos furânicos que durante o processo de envelhecimento, confere notas sensoriais muito específicas como o doce e floral (Cerezo et al., 2014; De Rosso et al., 2009).

A madeira de acácia, mais propriamente a falsa acácia, é ocasionalmente usada no envelhecimento de whiskies, embora seja menos comum em comparação com os barris de carvalho tradicionais. A utilização da madeira de acácia no envelhecimento de whisky é uma prática empregada por algumas destilarias que procuram conferir sabores e características únicas aos seus whiskies. A madeira de acácia é conhecida pelo seu perfil de sabor mais leve em comparação com o carvalho, frequentemente contribuindo com notas florais, frutadas e por vezes picantes ao whisky. Apesar de o uso de madeira de acácia em aguardentes ser muito residual já é comum observar o seu uso na produção de whiskey e alguns vinhos tintos (Alañón et al., 2018; De Rosso et al., 2009), no entanto, é importante notar que as regulamentações e tradições na indústria do whisky muitas vezes privilegiam o uso de barris de carvalho, pelo que o uso de madeira de acácia pode variar entre destilarias e regiões (Hughes & Buxton, 2013).

A abundância significativa de madeira de acácia disponível em Portugal, juntamente com seu valor econômico, torna o seu uso extremamente sustentável e eficiente. Essa disponibilidade de recursos naturais pode desempenhar um papel importante no controlo da propagação excessiva dessa espécie invasora (Correia et al., 2020; Pedro et al., 2023). Ao utilizar a madeira de acácia de forma produtiva, como no envelhecimento de aguardente, é possível criar uma abordagem que não apenas aproveita os recursos disponíveis, mas também contribui para a gestão ambiental e o controlo do crescimento da acácia em Portugal.

4. Análise Sensorial

A análise sensorial corresponde à avaliação das propriedades organolépticas através da estimulação dos órgãos dos sentidos, que mediante recetores específicos transmitem um estímulo ao cérebro, do qual resulta um reflexo ou sensação. Essa sensação pode ser interpretada com base na consciência, experiência e memória adquiridas (International Organization for Standardization (ISO 3591), 2008).

A análise sensorial em aguardentes não só permite a avaliação organoléptica através da percepção dada pelos órgãos sensoriais, como pode também avaliar a qualidade do produto. Os sentidos envolvidos são habitualmente classificados em duas categorias, sentido químico que está relacionado com o gosto e o olfato e, sentido físico que se relaciona com a visão, tato e a audição (Belchior et al., 2001). De acordo com Vidrih & Hribar (2007) a avaliação sensorial de um produto deverá ser realizada sequencialmente: sensação visual, sensação olfativa, sensação gustativa, sensação da textura e por último a sensação causada pelo aroma durante a gustação (aroma retronasal).

Existem vários testes aplicados à análise sensorial (O'Mahony, 2017) que resultam de duas abordagens distintas, as quais utilizam grupos de prova muito diferentes:

- Grupo hedónico – grupo de consumidores ao qual se colocam questões sobre a aceitabilidade e preferências do produto;
- Grupo analítico - grupo de provadores treinados que deve responder a questões relativas a diferenças sensoriais entre os produtos.

Com o grupo analítico existe um número vasto de testes sensoriais que podem ser realizados (Strigler et al., 2009) e que são classificados em dois grandes grupos:

- Testes discriminativos (testes de diferença e de ordenação);
- Testes descritivos (avaliação do perfil sensorial e análise temporal).

A análise descritiva quantitativa, é um dos testes descritivos que é realizada por um painel de provadores treinados, permitindo a sistematização dos resultados obtidos na medida em que a terminologia é comumente reconhecida pelos indivíduos envolvidos na análise e supõe uma série de padrões de referência que possibilitam ilustrar o significado dos termos utilizados (Lee et al., 2000).

De acordo com Caldeira et al., (1999) a análise descritiva quantitativa envolve as seguintes etapas:

- Recrutamento e pré-seleção dos candidatos a provadores: os candidatos são submetidos a vários testes, com base na Norma ISO 4120, de modo a aferir o interesse e a disponibilidade dos indivíduos, bem como a capacidade de distinguir e identificar gostos elementares e aromas mais vulgares em aguardentes;
- Treino e seleção dos provadores com base na Norma ISO 8586:2012;

- Levantamento e seleção dos atributos ou descritores, bem como a sua definição, gerados pelo painel de prova após várias sessões de treino. Estes passarão a constituir a ficha de prova definindo assim os atributos do produto a avaliar;
- Avaliação sensorial dos produtos com inclusão de amostras codificadas;
- Análise dos resultados obtidos, recorrendo ao tratamento estatístico através da análise de variância (ANOVA). Esta permite avaliar o desempenho dos provadores e perceber os descritores que se diferenciam no produto em avaliação.

No âmbito de um projeto de investigação sobre as aguardentes vónicas envelhecidas em madeira Caldeira et al., (1999) desenvolveram uma ficha de prova descritiva quantitativa, que ainda hoje é utilizada. Num trabalho mais recente foram também compilados os descritores sensoriais mais frequentes para a descrição das aguardentes de mel (Anjos et al. 2017).

Na fase final de desenvolvimento de um novo produto ou produtos existe a necessidade de perceber a aceitabilidade e preferência deste por parte dos consumidores, e nesse caso são necessários a utilização de diferentes testes hedónicos (Köster, 2009).

5. Material e Métodos

5.1. Delineamento experimental e Amostragem

Para este trabalho estabeleceu-se um ensaio fatorial onde se testou a utilização de diferentes tipos de madeira de acácia e de madeira de carvalho para o envelhecimento de uma mesma aguardente de mel.

A aguardente de mel utilizada neste ensaio foi produzida pela empresa Claro's Apicultura natural de Vila Velha de Ródão.

Na Figura 1 estão representadas as 5 espécies de Acácia utilizadas, previamente recolhidas e disponibilizadas pelo ISA (Instituto Superior de Agronomia) e tostadas, pela empresa J. C. DIAS, Lda., com um nível de queima média +.



Figura 1 - Espécies de Acácia usadas para o envelhecimento de aguardente de mel. AME - *Acacia melanoxylon*; ADE - *Acacia dealbata*; AMI - *Acacia mearnsii*; ASA - *Acacia saligna*; ALO - *Acacia longifolia*.

O processo de envelhecimento teve uma duração de três meses e o ensaio foi constituído por 7 modalidades (cinco modalidades com as madeiras de acácia, uma com madeira de carvalho-francês (*Quercus robur*) e uma modalidade de controlo que não foi submetida a envelhecimento). A modalidade envelhecida com madeira de carvalho-francês teve como finalidade observar possíveis diferenças com a madeira de acácia, dado que é a madeira usualmente utilizada no envelhecimento e sobre a qual existe muito mais conhecimento científico disponível.

Para proceder ao envelhecimento das aguardentes, procedeu-se à adição das aduelas de madeira de cada uma das espécies em estudo em frascos contendo 2 L de aguardente de mel (Figura 2). Foram efetuadas duas replicas de cada ensaio. De modo a simular o contacto da madeira em barrica usou-se o rácio de 85 cm²/L. Desta forma as amostras foram armazenadas num local na ausência de luz e foram homogeneizadas cada 15 dias.

Após 3 meses as madeiras foram retiradas e procedeu-se à realização das análises tendo todas sido realizadas em triplicado.

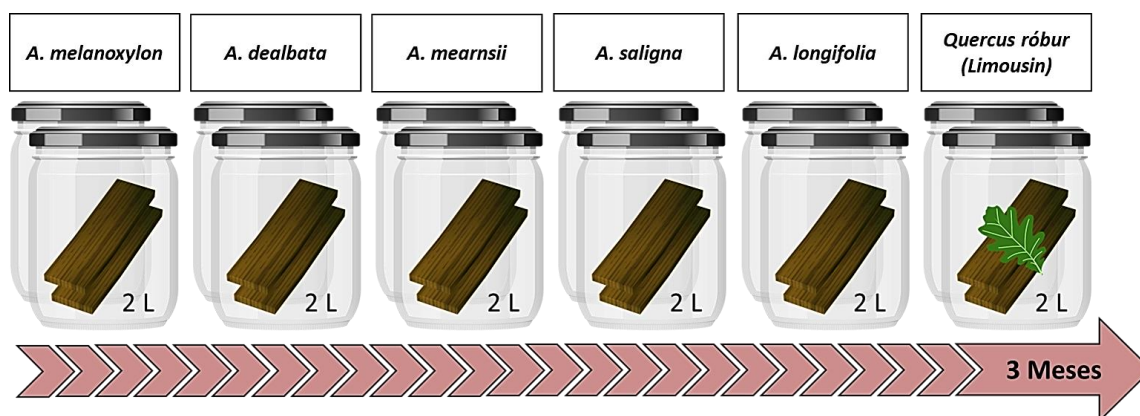


Figura 2 – Esquema do ensaio de envelhecimento das amostras de aguardente de mel.

Na Tabela 1 apresentam-se os códigos atribuídos a cada modalidade experimental deste trabalho.

Tabela 1 – Códigos atribuídos às modalidades do grupo amostral em função do tipo (espécie) de madeira utilizado.

LCF	Carvalho-francês
ADE	<i>Acacia dealbata</i>
AME	<i>Acacia melanoxylon</i>
AMI	<i>Acacia mearnsii</i>
ASA	<i>Acacia saligna</i>
ALO	<i>Acacia longifolia</i>
C	Controlo – aguardente sem madeira

5.2. Determinações analíticas em aguardentes

5.2.1. Título alcoométrico volúmico

O título alcoométrico volúmico (TAV) está diretamente relacionado com a quantidade de álcool etílico presente na aguardente.

O TAV foi determinado por destilação e densimetria eletrónica de acordo com o método de (OIV, 2009a) utilizando-se o densímetro Mettler Toledo Densito 30 PX.

Os resultados foram expressos como percentagem volúmica de etanol na aguardente.

5.2.2. Massa volúmica e extrato seco

A massa volúmica ou densidade foi calculada através do quociente da massa de uma determinada quantidade de aguardente e o seu volume, a 20 °C, de acordo com o método descrito em OIV (2009).

A massa volúmica é expressa em gramas por centímetro cúbico, g/cm³.

O extrato seco inclui toda a matéria não volátil sob condições físicas específicas. Foi realizado, de acordo com o método proposto em (OIV, 2009), através da pesagem do resíduo seco resultante da evaporação (no banho de maria, NAHITA Model 601, a 100 °C durante 2 horas e na estufa a 105 °C durante 1 hora) das amostras. Os resultados são expressos em gramas por litro, g/L.

5.2.3. Acidez e pH

Foi determinada a acidez fixa, total e volátil nas várias amostras de aguardente, expressos em gramas de ácido acético por litro de aguardente.

A acidez total corresponde à soma dos ácidos tituláveis até à neutralidade. Esta foi determinada pelo método de Belchior e Carvalho (1984) tendo-se procedido à titulação das amostras com hidróxido de sódio (0,1 M) na presença do indicador vermelho de fenol.

A acidez fixa trata-se da soma de todos os ácidos fixos e esta determinação foi feita de acordo com o método de Belchior e Carvalho (1984). Todo o resíduo seco (determinação anterior 5.2.2.) foi dissolvido com água destilada (100 mL). A solução obtida foi titulada com hidróxido de sódio (0,1 M) na presença do indicador vermelho de fenol.

A acidez volátil está relacionada com a fração de ácidos da série acética presente na aguardente na forma livre e combinada. Foi determinada pela diferença entre a acidez fixa e a acidez total (Belchior e Carvalho, 1984).

O pH foi determinado por potenciometria de acordo com o método estabelecido em OIV (2009b). Colocou-se de forma direta a amostra no potenciómetro CRISON micro pH 2002, equipado com o eletrodo de vidro, referência 5202 CRISON, e termómetro, calibrado com as soluções padrão de pH 4 e 7. A leitura foi feita à temperatura de 20 °C.

5.2.4. Características cromáticas

As características cromáticas das amostras de aguardente de mel foram determinadas com recurso do espectrofotómetro, Varian CARY 100 Bio, de acordo com o método CIELab. Para esta determinação usou-se uma célula de vidro de 10 mm.

A medição da transmitância foi feita de 380 nm a 780 nm com intervalos de 5 nm, usando um *illuminate* D65 e um observador padrão de 10°.

De acordo com as características cromáticas existem três coordenadas com significados e interpretações diferentes importantes: a*, b* e L*. A coordenada a* assume valores positivos (+a*) na presença de cores avermelhadas e valores negativos na presença de cores esverdeadas (-a*); A coordenada b* assume valores positivos (+b*) na presença de cores amareladas e valores negativos na presença de cores azuladas (-b*); A coordenada L* assume valores num intervalo entre 0 e 100% sendo o mínimo totalmente transparente e o máximo totalmente opaco (OIV, 2014).

5.2.5. Composição volátil

Quantificação dos compostos voláteis maioritários

O acetato de etilo, etanal, metanol e álcoois superiores são compostos voláteis também designados por maioritários, por existirem em teores que permitem a sua análise direta. A quantificação dos compostos voláteis (metanol, acetaldeído, acetato de etilo e álcoois superiores: 2-butanol, propanol, 2-metil-1-propanol, 1-butanol e 2+3-metil-1-butanol) foi feita por cromatografia gás-líquido de alta resolução acoplada a um detetor de ionização de chama (GC-FID) seguindo-se a metodologia previamente validada (Luis et al., 2011). Para a quantificação dos compostos procedeu-se à injeção direta dos destilados das amostras obtido na determinação do teor alcoólico.

Na preparação das amostras foi misturado 10 mL do destilado com 1 mL de padrão interno (4-metil-2-pentanol) e procedeu-se à análise cromatográfica.

Condições cromatográficas: cromatógrafo Focus GC (Thermo Scientific, USA) equipado com um detetor de ionização de chama (DIC) a 250 °C, injetor (200 °C) a funcionar em modo de divisão e com uma coluna capilar de sílica de polietileno glicol (DB-WAX da J & W Scientific, Folsom, CA, USA), 60 m x 0,32 mm x 0,25 µm). O gás de arraste foi o hidrogénio (3,40 mL/min) e a razão de divisão foi de 1:6. O programa de gradiente térmico foi o seguinte: 35 °C (8 minutos em isotérmica), 10 °C/min até 200 °C (9 minutos). O volume de amostra injetado foi aproximadamente de 1,0 µL.

A quantificação foi realizada com base na análise de soluções hidroalcoólicas de padrões nas mesmas condições cromatográficas.

Quantificação dos compostos voláteis minoritários

Uma grande parte dos compostos voláteis das aguardentes existem em quantidades reduzidas, sendo necessária uma etapa prévia de extração e concentração dos mesmos (Caldeira et al., 2004).

Assim, para a determinação destes compostos nas aguardentes de mel, adaptou-se o método descrito em Granja-Soares et al. (2020) para aguardentes vnicas. Após diluição das amostras a 20% (v/v), foi feita uma extração líquido-líquido com diclorometano, seguida de uma etapa de concentração em evaporador rotativo a 42,5 °C.

Os extratos obtidos em duplicado para cada amostra foram analisados por GC-FID nas condições cromatográficas descritas em Granja-Soares et al., (2020a). Aplicou-se um método semi-quantitativo e os resultados serão expressos em mg/L de padrão interno (3,4-dimetilfenol).

Identificação dos compostos voláteis

A identificação dos compostos voláteis dos destilados e dos extratos foi realizada por cromatografia de alta resolução acoplada a espectrometria de massa (GC-MS) utilizando-se as condições descritas em Granja-Soares et al. (2020). Utilizou-se o equipamento GC-MS (Magnum, Finnigan Mat, San Jose CA, USA) com condições similares a de GC-FID. O volume injetado foi de cerca 0,4 µL. O espectrómetro de massa funcionou no modo de impacto de elétrons a 70 eV, varrendo a faixa m/z 40-340 num ciclo de 1 segundo. Através da comparação dos tempos de retenção e dos espectros de massa obtidos com padrões de compostos puros, sempre que foi possível, procedeu-se à identificação dos compostos voláteis. Todos os espectros de massa obtidos foram confrontados com os das bibliotecas NIST e WILEY do sistema de dados.

5.2.6. Espectroscopia vibracional

Foi realizada uma análise espectral através da espectroscopia vibracional com recurso a dois equipamentos:

- A. NIR (*Near Infrared Spectroscopy*). Os espectros foram obtidos de acordo com a metodologia proposta em Anjos et al. (2020a) usando uma luz de transmissão numa célula de quartzo com 1 mm, de espaço ótico, a uma temperatura de 25 °C durante 2 minutos no instrumento da marca MPA Bruker. As amostras foram medidas com uma resolução espectral de 8 cm⁻¹ com 32 scans num intervalo de 12,500 to 4000 cm⁻¹. Foi usado o ar como background.

B. FT-RAMAN. Os espectros foram obtidos de acordo com a metodologia presente em Anjos et al. (2020b) através de uma lente coletora de alto rendimento de 180°, um detetor de Ge Diodo de alta sensibilidade refrigerado a azoto líquido, um detetor integrado de 1064 nm e um laser Nd:YAG com uma potência de saída de 500 mW. Os espectros foram recolhidos com uma resolução de 8 cm⁻¹ com 100 scans num intervalo de 3500 a 70 cm⁻¹. Foram realizadas 3 medições por cada amostra numa célula de quartzo de 5 mm de espaço ótico com face oposta espelhada. Os espectros foram recolhidos a uma temperatura constante de 22 °C.

5.2.7. Análise sensorial

A análise sensorial das amostras de aguardentes foi realizada no INIAV- Dois Portos por um painel treinado. O painel foi constituído por 10 provadores e a sessão de prova foi realizada numa sala de prova da respetiva instituição, em cabines individuais dotadas de luz artificial e ponto de água (International Organization for Standardization (ISO) 8586, 2012).

Dado que as amostras apresentavam um TAV muito levado as mesmas foram previamente diluídas para um teor alcoólico (40% v/v) próximo das aguardentes comerciais.

A prova foi realizada à temperatura ambiente (20 ± 1 °C) tendo-se usado copos de prova normalizados para vinhos ISO 3591 (2010). A prova foi realizada numa única sessão tendo cada provador recebido 13 amostras de aguardente com uma ordem balanceada de modo a anular o efeito da posição e da ordem de prova (Macfie et al., 1989).

Na cabine individual, cada provador tinha disponível um conjunto de 13 amostras em copos, identificados na base com um código, aleatório, de três dígitos. Em cada cabine prova estava também, um copo com água para a lavagem do palato entre a avaliação de cada amostra.

Utilizou-se a ficha de prova descrita em Granja-Soares et al. (2020) tendo-se adicionado o descritor floral dado ter sido um descritor muito frequente nas aguardentes de mel (Anjos et al., 2017). Os provadores avaliaram a intensidade da perceção de cada um dos descritores, usando uma escala estruturada de 0 (impercetível/ sem perceção) a 5 (perceção mais forte).

Complementarmente foi pedido aos provadores uma apreciação do aroma, sabor e apreciação geral das amostras de aguardente, as quais foram classificadas de 0 a 20.

5.3. Tratamentos de resultados

Os dados resultantes de todos os procedimentos analíticos, foram submetidos a uma análise de variância unidimensional (ANOVA) com o objetivo de verificar e identificar as diferenças significativas do envelhecimento nos parâmetros analíticos realizados em comparação com a aguardente de mel sem envelhecimento (Controlo).

Foi utilizado o teste de Fisher (LSD) a 95% de confiança para o teste de comparação de médias.

De modo a perceber como se posicionam as diferentes espécies de acácia presentes nas madeiras em relação aos parâmetros analíticos realizados, foi efetuada uma análise de componentes principais (PCA).

Numa primeira fase as análises estatísticas referidas anteriormente foram efetuadas de modo a perceber se a amostra controlo apresentava diferenças significativas das restantes amostras com envelhecimento. Numa segunda fase foi verificado se haviam diferenças significativas da amostra envelhecida com madeira e carvalho das amostras envelhecidas em madeira de acácia. Sempre que não era verificada uma diferença clara entre os dois grupos anteriormente referido as amostras eram tratadas em conjunto. Finalmente e de modo a perceber a variação observada entre as amostras envelhecidas com as diferentes madeiras de diferentes espécies de Acácia, foi efetuada a análise apenas neste grupo.

As análises anteriores foram efetuadas com o programa Statistica©, versão 7.0 - Statsoft Inc. no tratamento de dados.

Os dados espectrais foram analisados com os programas Unscrambler® X, versão: 10.5.46461.632 (CAMO Software AS, Oslo, Noruega) e OPUS®, versão: 7.5.18 (Bruker Optik, Alemanha).

6. Resultados e Discussão

6.1. Parâmetros físico-químicos

Título Alcoométrico Volúmico

A determinação do TAV nas amostras de aguardente de mel envelhecidas com madeira de acácia para o mesmo nível de tosta e durante 3 meses apresenta valores entre 55,9 % e 56,5 % (v/v). Os TAV determinados nas amostras das diferentes modalidades não apresentam diferenças significativas.

Massa volúmica e extrato seco

Na Tabela 2 estão apresentados os valores médios referentes à massa volúmica e extrato seco das diferentes modalidades de envelhecimento (após 3 meses) e da modalidade de controlo.

Numa primeira fase foi verificado se haviam diferenças significativas entre as modalidades com envelhecimento e a modalidade de controlo. Numa segunda fase efetuou-se o mesmo procedimento, mas entre modalidades envelhecidas em madeira de Carvalho e as modalidades envelhecidas em madeira de acácia. Sempre que se verificavam diferenças significativas assinalou-se com o símbolo “*”.

Tabela 2 - Valores relativos à massa volúmica e extrato seco das amostras de aguardente após os 3 meses de envelhecimento (média ± desvio padrão).

Amostras	Massa volúmica (g/cm³)	Extrato seco (g/L)
LCF	0,911±0,018*	0,32±0,07*
ADE	0,919±0,011 ^{ab}	0,27±0,06 ^b
AME	0,912±0,004 ^a	0,38±0,06 ^c
AMI	0,919±0,004 ^{ab}	0,84±0,10 ^d
ASA	0,924±0,006 ^b	0,36±0,02 ^c
ALO	0,919±0,003 ^{ab}	0,22±0,03 ^a
C	0,913±0,007*	0,00±0,00*

LCF – Carvalho francês; ADE – *Acacia dealbata*; AME – *Acacia melanoxylon*; AMI – *Acacia mearnsii*; ASA – *Acacia saligna*; ALO – *Acacia longifolia*; C - Controlo – aguardente sem madeira.

Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferenças significativas para um nível de significância de p <0,05 entre as diferentes amostras;

*diferenças significativas para amostras de aguardente de mel com madeira de acácia

Os valores da massa volúmica registados na Tabela 2, em amostras com madeira de acácia, apresentam diferenças significativas destacando-se a amostra ASA, que apresenta maior massa volúmica e AME a menor massa volúmica.

Os valores de extrato seco, das modalidades com madeira de acácia, presentes na Tabela 2 apresentam diferenças significativas destacando a modalidade AMI com maior teor de extrato seco e a modalidade ALO com menor teor de extrato seco.

O extrato seco está diretamente relacionado com o contacto da madeira na aguardente justificando assim o facto da aguardente da modalidade C apresentar um valor nulo para este parâmetro.

De acordo com Belchior et al. (2001) a evolução do extrato seco deve-se ao processo de envelhecimento em madeira. De facto, vários autores verificaram aumentos de extrato seco ao longo do processo de envelhecimento em madeira, de diferentes bebidas destiladas (Baldwin & Andreasen, 1974; Belchior et al., 2001).

Acidez e pH

Na Tabela 3 estão registados os valores de acidez (volátil, fixa e total) assim como os valores de pH das amostras de aguardente das diferentes modalidades. Para melhor visualização dos resultados construiu-se a Figura 3 com dados recolhidos da Tabela 3.

Tabela 3 – Valores relativos à acidez e pH das amostras de aguardentes após os 3 meses de envelhecimento (média \pm desvio padrão).

Amostras	Acidez (g de ácido acético/L)			pH
	Volátil	Fixa	Total	
LCF	0,225 \pm 0,004*	0,033 \pm 0,004*	0,258 \pm 0,008*	4,5 \pm 0,1*
ADE	0,117 \pm 0,013 ^a	0,027 \pm 0,004 ^{ab}	0,144 \pm 0,017 ^{ab}	5,4 \pm 0,0 ^b
AME	0,123 \pm 0,021 ^a	0,051 \pm 0,004 ^a	0,174 \pm 0,025 ^a	5,1 \pm 0,0 ^{ab}
AMI	0,120 \pm 0,000 ^a	0,054 \pm 0,008 ^a	0,174 \pm 0,008 ^a	5,0 \pm 0,0 ^{ab}
ASA	0,135 \pm 0,030 ^a	0,027 \pm 0,004 ^{ab}	0,162 \pm 0,025 ^{ab}	5,2 \pm 0,1 ^{ab}
ALO	0,135 \pm 0,021 ^a	0,021 \pm 0,004 ^{ab}	0,156 \pm 0,017 ^{ab}	5,2 \pm 0,0 ^{ab}
C	0,108 \pm 0,008*	0,006 \pm 0,000*	0,114 \pm 0,008*	4,8 \pm 0,0*

LCF – Carvalho francês; ADE – *Acacia dealbata*; AME – *Acacia melanoxydon*; AMI – *Acacia mearnsii*; ASA – *Acacia saligna*; ALO – *Acacia longifolia*; C - Controlo – aguardente sem madeira.

Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferenças significativas para um nível de significância de $p < 0,05$ entre as diferentes amostras;

* diferenças significativas para amostras de aguardente de mel com madeira de acácia.

De acordo com os valores registados na Tabela 3 e a variação presente na Figura 3, os valores de acidez total aumentaram em todas as amostras ao fim de 3 meses de

envelhecimento. A amostra LCF apresenta valores mais elevados que podem ser explicados pelo facto de a madeira usada nessa amostra ter sido de carvalho francês. As restantes amostras não apresentam diferenças significativas entre si.

A amostra C apresenta o valor mais baixo de acidez total (0,114 g/L de ácido acético) Anjos et al. (2017) encontraram valores mais elevados de acidez total em amostras comerciais de aguardentes de mel. No caso da aguardente de medronho é recomendado, tendo em vista a sua qualidade organolética, que os valores de acidez total não sejam superiores a 0,30 g/L de ácido acético (Galego, 2015).

A acidez volátil é o principal contribuinte para a acidez total das amostras (Figura 3) analisadas sendo que a sua formação resulta principalmente do ácido acético formado durante a fermentação do mel e que passa para o destilado e também da libertação de compostos da madeira para o mesmo (Botelho et al., 2015; Pereira et al., 2013).

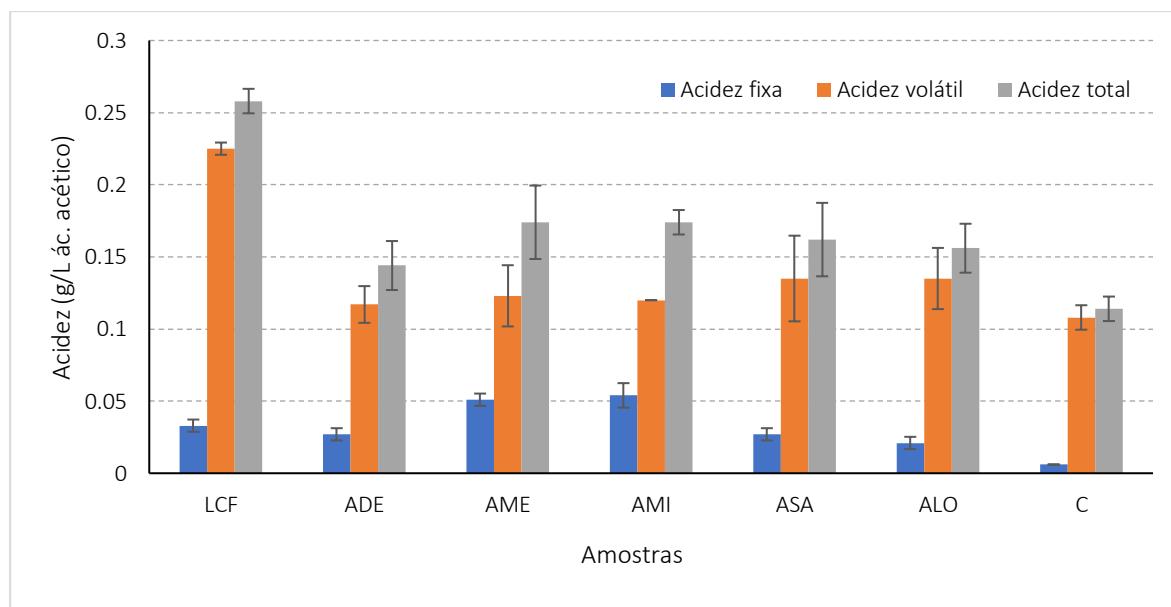


Figura 3 - Variação da acidez total, volátil e fixa nas amostras de aguardente de mel envelhecidas em madeira de diferentes espécies de acácia. LCF – Carvalho francês; ADE – *Acacia dealbata*; AME – *Acacia melanoxylon*; AMI – *Acacia mearnsii*; ASA – *Acacia saligna*; ALO – *Acacia longifolia*; C - Controlo – aguardente sem madeira.

Os valores de pH registados na Tabela 3 estão compreendidos entre 4,5 (LCF) e 5,4 (ADE). Considerando que o controlo apresenta um valor de pH acima (4,8) do mínimo verificado na amostra LCF pode-se afirmar que a madeira de carvalho francês acidifica a aguardente originando os valores mais elevados de acidez total. É interessante observar que o aumento de acidez nas amostras LCF é acompanhado de um decréscimo do pH, enquanto que nas amostras que envelheceram em acácia o aumento de acidez ocorre em paralelo com o aumento de pH. Estes resultados sugerem uma composição muito diferente das madeiras de acácia em relação à madeira de carvalho.

Os valores registados de pH estão acima dos apresentados por Anjos et al. (2017, 2020). O valor de pH da amostra controlo de 4,8, encontra-se próximo dos obtidos por

Santos (2016) que encontrou valores entre 4.7 e 5.2 para as frações de destilação correspondentes ao “coração” da aguardente de mel e é mais elevado que os valores determinados em amostras comerciais (Anjos et al. 2017).

6.2. Características cromáticas

Na Tabela 4 estão representados os resultados da determinação dos parâmetros de cor pelo método CIELAB relativamente às amostras de aguardente de mel envelhecidas durante 3 meses com madeiras de acácia e carvalho francês. Tal como referido no Capítulo 5 (material e métodos), neste caso não se verificou uma diferença clara entre as amostras de aguardente de mel envelhecida com madeira de Acácia e as envelhecidas com madeira de Carvalho pelo que a análise das mesmas foi efetuada em conjunto.

De um modo geral, durante o período de envelhecimento o contacto da madeira com as aguardentes induziu a algumas alterações cromáticas. Na Figura 4 podemos observar o escurecimento das amostras de aguardente de mel após o contacto da madeira. As amostras ADE, AME e ALO apresentam as cores mais claras e as amostras AMI e ASA apresentam uma cor muito semelhante ao alcançado pela madeira de carvalho francês, amostra LCF.

A amostra C apresenta o valor mais elevado de transmitância sendo expectável pois visualmente é a que apresenta maior transparência, seguindo-se as amostras ADE e ALO. A amostra AME apresenta o valor mais baixo de transmitância (Tabela 4).

No caso da coordenada a^* , que assume valores positivos e negativos para cores mais avermelhadas e mais esverdeadas, respetivamente, as amostras ADE e ALO apresentam os valores mais próximos do C, que apresenta valores nulos. O contrário pode ser observado para as amostras LCF e AMI que apresentam os valores negativos mais elevados.

Para a coordenada b^* assume-se os valores positivos para cores mais amareladas e os negativos para cores azuladas. Todos os valores das amostras são positivos destacando-se as amostras AME e AMI com os valores significativamente mais elevados quando comparados com as amostras ALO e ADE que apresentam os valores significativamente mais baixos.

Tabela 4 - Valores relativos às características cromáticas das amostras de aguardentes após os 3 meses de envelhecimento (média \pm desvio padrão).

AMOSTRA	L*	a*	b*
LCF	94,70 \pm 0,02 ^b	-1,98 \pm 0,02 ^a	21,87 \pm 0,05 ^b
ADE	96,80 \pm 0,02 ^c	-0,84 \pm 0,02 ^b	10,97 \pm 0,11 ^a
AME	92,26 \pm 0,07 ^a	-0,96 \pm 0,04 ^b	27,20 \pm 0,11 ^{bc}
AMI	90,79 \pm 0,02 ^a	-1,49 \pm 0,03 ^c	31,42 \pm 0,06 ^c
ASA	95,91 \pm 0,03 ^b	-0,86 \pm 0,02 ^b	13,67 \pm 0,03 ^a
ALO	95,75 \pm 0,04 ^c	-1,04 \pm 0,03 ^b	10,82 \pm 0,13 ^a
C	97,44 \pm 0,18*	-0,13 \pm 0,01*	0,45 \pm 0,01*

LCF – Carvalho francês; ADE – *Acacia dealbata*; AME – *Acacia melanoxylon*; AMI – *Acacia mearnsii*; ASA – *Acacia saligna*; ALO – *Acacia longifolia*; C - Controlo – aguardente sem madeira.

Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferenças significativas para um nível de significância de $p < 0,05$ entre as diferentes amostras;

* diferenças significativas para amostras de aguardente de mel com madeira de acácia.



Figura 4 - Amostras de aguardente de mel envelhecidas analisadas. LCF – Carvalho francês; ADE – *Acacia dealbata*; AME – *Acacia melanoxylon*; AMI – *Acacia mearnsii*; ASA – *Acacia saligna*; ALO – *Acacia longifolia*; C - Controlo – aguardente sem madeira.

Na Figura 5 estão representados os resultados da análise de componentes principais (PCA), de todas as modalidades em estudo, em relação aos parâmetros físico-químicos e características cromáticas analisadas.

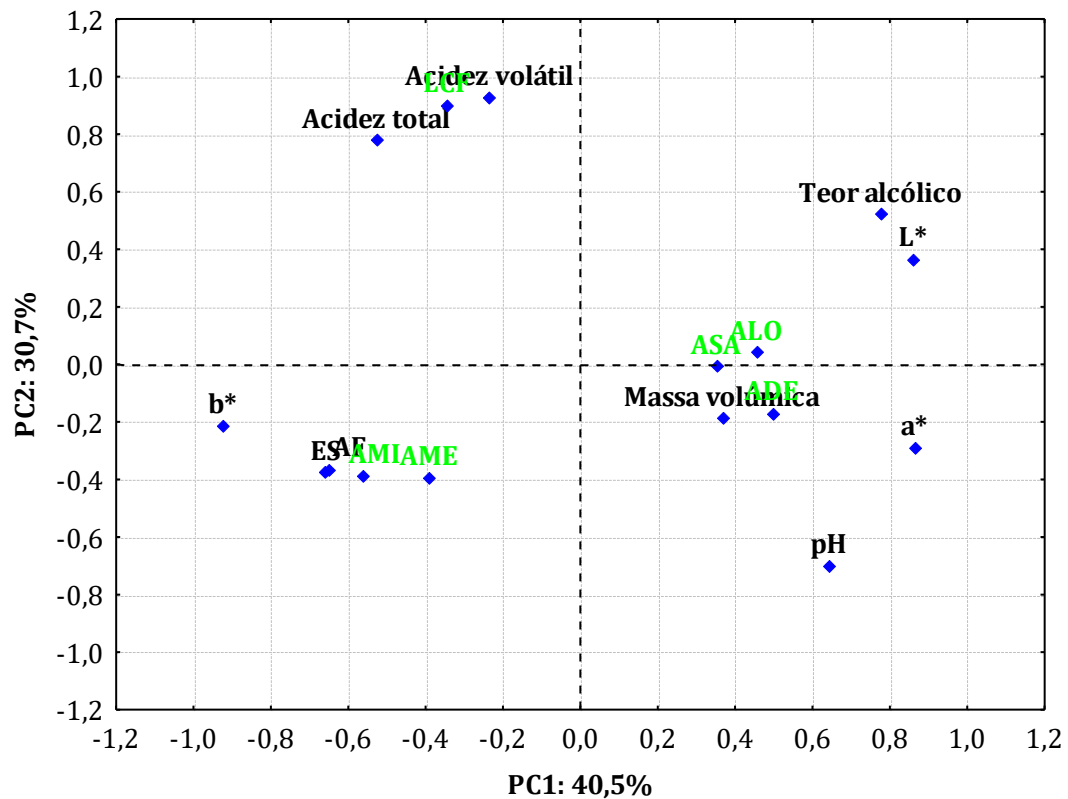


Figura 5 - Análise em componentes principais para os parâmetros físico-químicos e características cromáticas em aguardente de mel envelhecida nas diferentes modalidades. LCF - Carvalho francês; ADE - *Acacia dealbata*; AME - *Acacia melanoxylon*; AMI - *Acacia mearnsii*; ASA - *Acacia saligna*; ALO - *Acacia longifolia*; ES - Extrato seco; AF - Acidez fixa.

A primeira componente principal, PC1, representa 40,5 % da variância total e discrimina as diferenças cromáticas entre as modalidades. As modalidades AMI e AME apresentam os valores mais elevados das coordenadas a^* e b^* e as modalidades ALO, ASA, e ADE, valores respectivos de luminosidade.

A segunda componente principal, PC2, representa 30,7 % da variância total e permite distinguir as aguardentes envelhecidas com madeira de acácia e madeira de carvalho francês.

Na Figura 6 estão representados os resultados da análise de componentes principais (PCA), apenas das modalidades com madeira de acácia, em relação aos parâmetros físico-químicos e características cromáticas analisadas.

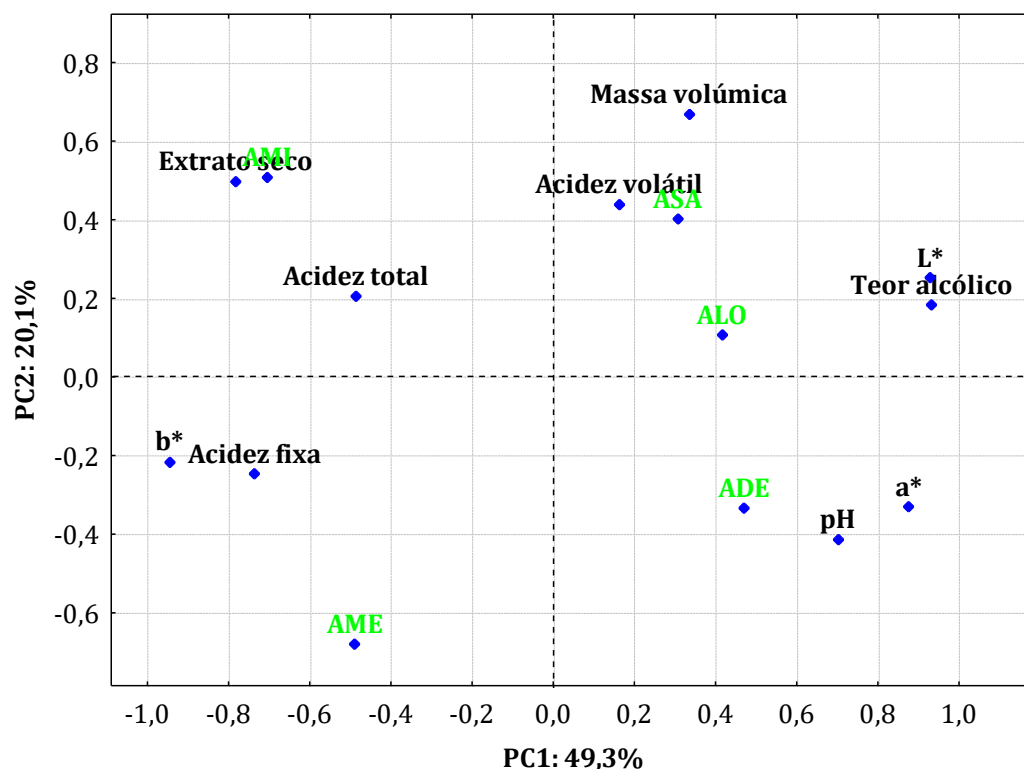


Figura 6 - Análise em componentes principais para os parâmetros físico-químicos e características cromáticas em aguardente de mel envelhecida nas modalidades com madeira de acácia. ADE – *Acacia dealbata*; AME – *Acacia melanoxylon*; AMI – *Acacia mearnsii*; ASA – *Acacia saligna*; ALO – *Acacia longifolia*.

A primeira componente principal, PC1, representa 49,3% da variância total e discrimina as diferenças cromáticas entre as modalidades. As modalidades AMI e AME apresentam os valores mais elevados das coordenadas a^* e b^* e as modalidades ALO, ASA, e ADE, valores respectivos de luminosidade.

A segunda componente principal, PC2, representa 20,1% da variância total e permite distinguir as aguardentes envelhecidas com madeira de acácia em função da acidez. A modalidade AMI apresenta valores superiores de acidez total, a AME maior acidez fixa e ASA maior acidez volátil. Contrariamente a modalidade ADE apresenta um valor de acidez mais baixo representando o maior valor de pH.

6.3. Composição volátil

Compostos voláteis maioritários

Na Tabela 5 estão representados os compostos voláteis maioritários presentes nas amostras de aguardente de mel analisadas quantificados e identificados por GC-FID e GC-MS, respetivamente, em g/hL de álcool puro (A.P.). No caso dos compostos maioritários e dado que não havia uma diferença estatística da amostra controlo das demais amostras, o tratamento de dados foi efetuado considerando todas as amostras.

Tabela 5 – Valores dos compostos voláteis maioritários das amostras após os 3 meses de envelhecimento (média \pm desvio padrão).

Amostras	Compostos voláteis maioritários (g/hL A.P.)						
	Acetaldeído	Acetato etilo	Metanol	Propanol	Isobutanol	1-Butanol	2+3-Metil-1-Butanol
LCF	8,94 \pm 0,51 ^b	29,02 \pm 2,34 ^b	12,83 \pm 0,50 ^b	28,94 \pm 1,69 ^b	61,30 \pm 3,82 ^b	0,65 \pm 0,11 ^a	242,35 \pm 15,32 ^b
ADE	8,63 \pm 0,04 ^{ab}	26,08 \pm 0,26 ^{ab}	10,67 \pm 0,01 ^a	25,42 \pm 0,17 ^a	53,99 \pm 0,53 ^a	0,60 \pm 0,01 ^a	213,46 \pm 2,41 ^a
AME	8,08 \pm 0,19 ^{ab}	20,80 \pm 2,27 ^a	10,64 \pm 0,05 ^a	25,70 \pm 0,22 ^a	54,67 \pm 0,73 ^a	0,64 \pm 0,00 ^a	217,68 \pm 3,86 ^a
AMI	8,52 \pm 0,76 ^{ab}	20,82 \pm 2,22 ^a	11,59 \pm 0,18 ^a	25,68 \pm 0,41 ^a	54,83 \pm 0,36 ^a	0,57 \pm 0,02 ^a	219,74 \pm 2,81 ^a
ASA	8,26 \pm 0,18 ^{ab}	26,47 \pm 1,07 ^a	11,17 \pm 0,10 ^a	25,73 \pm 0,54 ^a	54,84 \pm 0,70 ^a	0,61 \pm 0,05 ^a	216,98 \pm 2,63 ^a
ALO	8,50 \pm 0,29 ^{ab}	25,94 \pm 0,26 ^a	10,55 \pm 0,30 ^a	25,27 \pm 0,29 ^a	53,70 \pm 0,63 ^a	0,64 \pm 0,02 ^a	213,69 \pm 2,51 ^a
C	7,71 \pm 0,02 ^a	28,05 \pm 0,35 ^b	11,66 \pm 0,30 ^a	27,43 \pm 0,47 ^{ab}	58,97 \pm 3,53 ^{ab}	0,67 \pm 0,07 ^a	231,84 \pm 5,36 ^{ab}

LCF – Carvalho francês; ADE – *Acacia dealbata*; AME – *Acacia melanoxylon*; AMI – *Acacia mearnsii*; ASA – *Acacia saligna*; ALO – *Acacia longifolia*; C - Controlo – aguardente sem madeira. A.P. – Álcool Puro
Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferenças significativas para um nível de significância de $p < 0,05$ entre as diferentes amostras.

Dentro dos resultados obtidos alguns autores afirmam que as concentrações dos álcoois superiores podem ser afetadas pelo tipo de mel usado na produção da aguardente e também pelas condições de fermentação (Caldeira et al., 2010; Vidrih & Hribar, 2007).

O acetaldeído é um dos primeiros compostos a serem formados durante o processo fermentativo resultante do metabolismo das leveduras (Anjos, 2020; Galego, 2015). A concentração de etanal nas amostras envelhecidas varia entre 8,08 e 8,94 g/hL A.P., sendo estes valores inferiores ao observados por Anjos et al. (2017), para amostras de aguardente de mel de diversos produtores de Portugal, cujo intervalo de valores se situava entre 31,3 e 57,2 g/hL A.P. De acordo com a Tabela 5 pode-se observar que após os 3 meses de envelhecimento, existe um aumento da concentração de acetaldeído face à amostra C que apresenta o valor mais baixo (7,71 g/hL A.P.). Trata-se de um aumento expectável que poderá ser explicado pelos processos oxidativos que ocorrem durante o envelhecimento (Luís et al, 2011). No entanto, para as amostras envelhecidas com madeira de acácia esta variação não é estatisticamente diferente.

Dentro dos compostos de aroma encontrados em bebidas espirituosas, os ésteres, principalmente os ésteres etílicos e de ácidos monocarboxílicos, formam um dos grupos mais importantes, sendo o acetato de etilo, quantitativamente, o componente mais importante na fração éster de vários destilados (Balcerek et al, 2017). De acordo com Anjos et al. (2017) a variação da concentração do acetato de etilo está relacionada com os vários processos oxidativos do etanol e também com o metabolismo microbiano da fermentação. Vários fatores, como o grau de maturação do fruto, das condições de fermentação e da separação das frações de “cabeça” durante a destilação, podem influenciar a concentração do acetato de etilo no produto destilado (Botelho et al., 2015). A concentração de acetato de etilo apresenta valores entre 26,00 e 36,28

g/hL A.P. e apenas as amostras AME e AMI apresentam valores estatisticamente inferiores (20,80 e 20,82 g/hL A.P., respetivamente) (Tabela 5). Os valores registados são inferiores aos encontrados em amostras comerciais de aguardentes de mel analisadas por Anjos et al. (2017).

O metanol é um composto altamente tóxico que, quando ingerido em grandes quantidades, pode causar danos graves ao sistema nervoso central. Neste contexto, é crucial controlar rigorosamente a presença de metanol em bebidas destiladas para proteger a saúde pública. Isso envolve regulamentações para a produção e comércio de bebidas alcoólicas, garantindo que os níveis de metanol sejam mantidos dentro de limites seguros para consumo humano (Balcerek et al., 2017; Botelho et al., 2020). A União Europeia definiu como limite máximo de metanol uma concentração de 1000 g/hL A.P. para aguardentes de frutos e aguardentes bagaceiras, mas não para aguardente de mel (Christoph & Bauer-Christoph, 2007). Na Tabela 5 estão registados os valores de metanol determinados nas amostras de aguardente de mel e observa-se que os valores são bastante baixos estando estes compreendidos entre 10,85 e 12,83 g/hL A.P. sendo a amostra LCF a única que apresenta valores significativamente mais elevados, mas ainda assim muito longe dos limites legais estabelecidos. Os valores observados são inferiores aos observados por Anjos et al. (2017) para o mesmo tipo de destilados. Estes valores reduzidos de metanol eram expectáveis, pois segundo (Christoph & Bauer-Christoph, (2007) a concentração de metanol aumenta de forma acentuada durante a degradação enzimática de pectinas durante o processo fermentativo sendo esta reação observada em aguardentes de frutos. No caso da aguardente de mel a concentração de metanol aumenta de forma vestigial quando a fermentação acontece na presença de pólen (Roldán et al., 2011).

Os álcoois superiores são quantitativamente o maior grupo dos compostos voláteis responsáveis pelo aroma em destilados, estando de forma positiva envolvidos no perfil sensorial da destilação quando não se apresentam em concentrações muito elevadas (Botelho et al., 2015).

Os compostos 2-butanol e 2-propeno-1-ol não constam registados na Tabela 5 pois o valor para ambos é nulo em todas as amostras.

O composto propanol apresenta valores entre 25,27 g/hL A.P. e 28,94 g/hL A.P. sendo que a amostra LCF apresenta o valor mais elevado (Tabela 5). As amostras de aguardente envelhecidas com madeira de acácia não apresentaram diferenças significativas para com a amostra C, estando as respetivas concentrações ligeiramente abaixo do mesmo. Os valores registados estão acima dos encontrados em Anjos et al. (2017). Para o isobutanol as concentrações estão compreendidas entre 53,70 e 61,30 g/hL A.P. sendo a amostra LCF a que maior concentração apresenta (Tabela 5). As amostras envelhecidas com madeira de acácia não apresentam diferenças significativas entre si, no entanto, a amostra LCF apresenta valores significativamente superiores. O composto 1-butanol apresenta os valores mais baixos registados dentro dos álcoois superiores, não existindo diferenças significativas entre as amostras. À

semelhança do 2-butanol, o 1-butanol está associado ao desenvolvimento bacteriano no processo de armazenamento da matéria prima (Galego, 2015), sendo este um resultado expectável incrementando a qualidade do produto.

Os álcoois isoamílicos (2+3-metil-1-butanol) são os que maior concentração apresentam dentro do grupo dos álcoois superiores estando os valores compreendidos entre 213,46 e 242,35 g/hL A.P, (Tabela 5), sendo a amostra LCF a única que apresenta valores estatisticamente superiores às amostras envelhecidas com madeira de acácia. De acordo com Balcerek et al. (2017) a concentração em álcoois isoamílicos relaciona-se com a assimilação do azoto pelas leveduras. Não existem diferenças significativas, exceto para a amostra LCF, no entanto, verificou-se uma ligeira redução da concentração dos álcoois isoamílicos nas amostras de aguardente envelhecidas com madeira de acácia, quando comparadas com a amostra sem envelhecimento (C).

Nas Figura 7 e 8 estão representados os resultados da análise de componentes principais (PCA) das amostras de aguardente de mel envelhecidas em relação aos compostos voláteis maioritários (álcoois superiores). Nesta análise apenas foram colocados os parâmetros que apresentavam diferenças significativas entre modalidades e apenas as amostras de aguardente de mel envelhecida com madeira de Acácia (Figura 8). Optou-se por este procedimento dado que na análise anterior se verificou de devido à característica diferenciadora da madeira a maioria dos compostos apresentavam diferenças significativas para LCF. Se incluíssemos esta amostra na PCA (Figura 7), não se conseguia perceber bem a diferença entre as amostras de aguardente de mel envelhecida com madeiras de diferentes espécies de acácia que é o objetivo fulcral deste trabalho.

Na Figura 7, a primeira componente principal (PC1) representa 49,2% da variância total e permite distinguir as modalidades em função da madeira usada no envelhecimento.

A segunda componente principal, PC2, representa 19,8% da variância total e permite distinguir as modalidades em função da concentração de álcoois superiores. A amostra ADE, ASA e ALO apresentam valores superiores para os compostos de acetaldeído e acetato de etilo, enquanto que a modalidade LCF apresenta concentrações superiores para os restantes compostos voláteis.

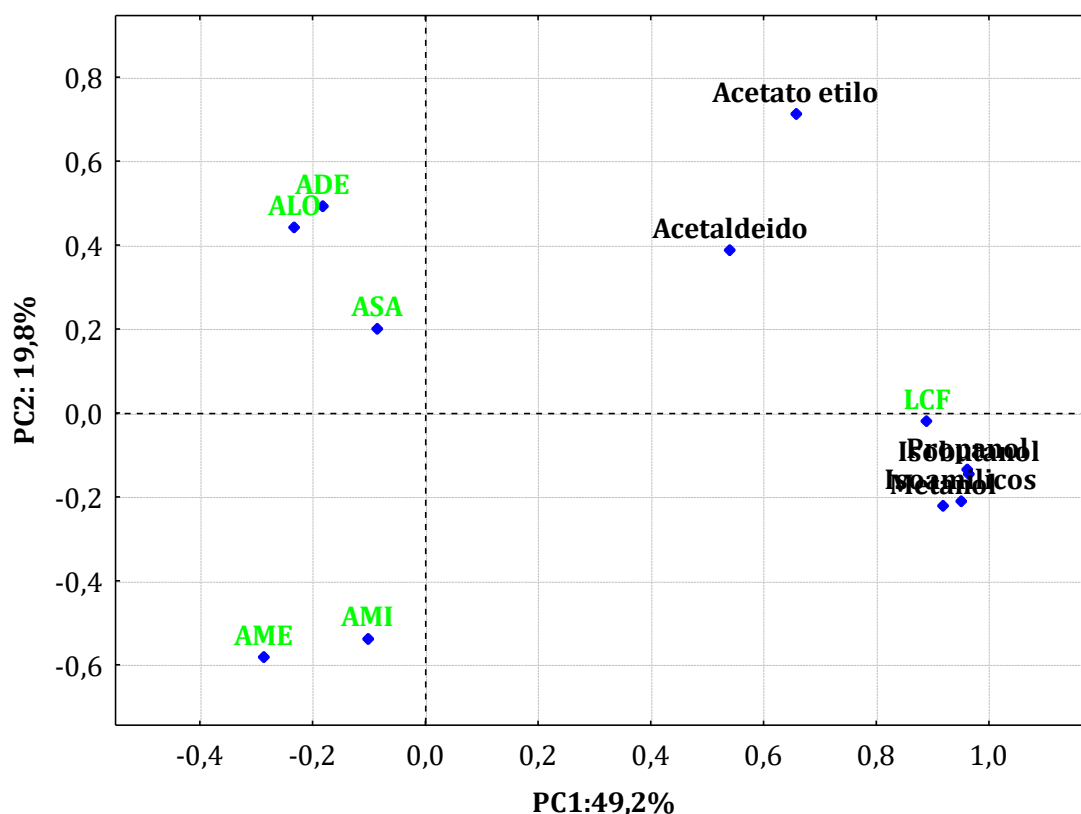


Figura 7 - Análise em componentes principais para os compostos voláteis maioritários em aguardente de mel envelhecida com madeira de Acácia, carvalho francês e sem envelhecimento. LCF - Carvalho francês; ADE - *Acacia dealbata*; AME - *Acacia melanoxylon*; AMI - *Acacia mearnsii*; ASA - *Acacia saligna*; ALO - *Acacia longifolia*.

Na Figura 8, a primeira componente principal (PC1) representa 43,1% da variância total e permite distinguir as modalidades em função da concentração de álcoois superiores. As modalidades ALO, AMI, ADE e ASA apresentam concentrações de álcoois superiores mais elevadas para diferentes compostos voláteis.

A segunda componente principal, PC2, representa 22,8% da variância total e permite distinguir as aguardentes envelhecidas com madeira de acácia com maior concentração de álcoois superiores. A amostra ADE apresenta valores superiores de acetaldeído, a ASA aproxima-se mais do composto acetato de etilo, propanol e isobutanol e a amostra AMI tem valores mais altos de metanol e álcoois isoamílicos.

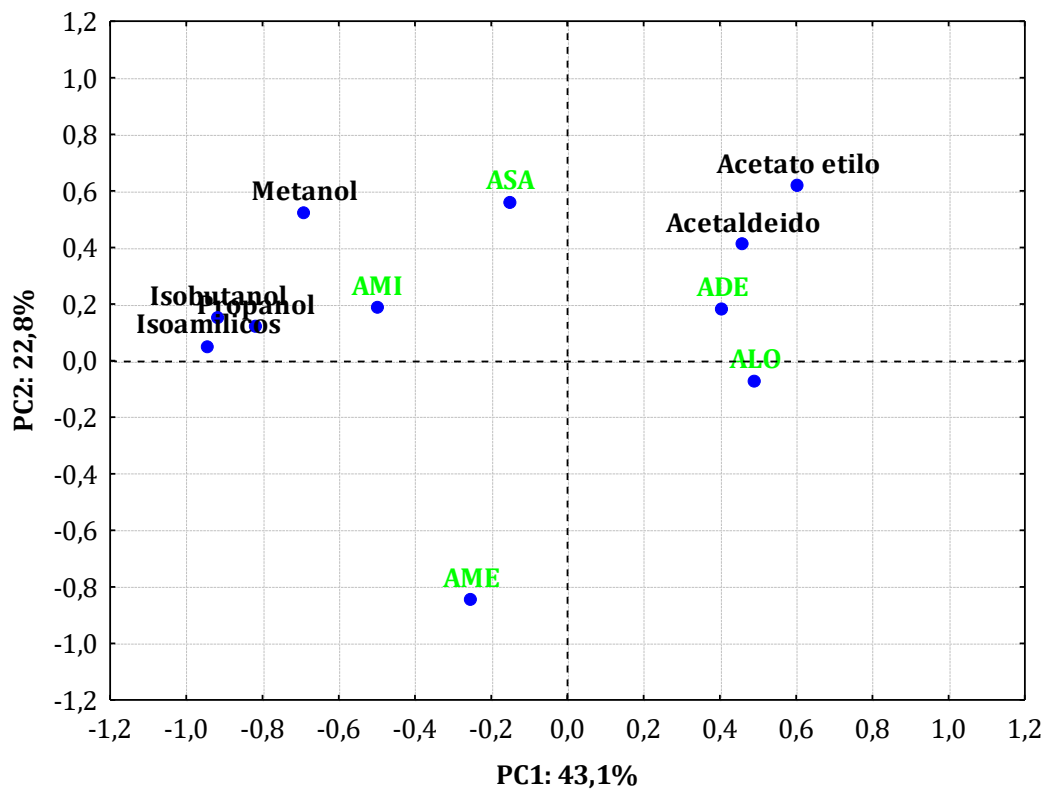


Figura 8 - Análise em componentes principais para os compostos voláteis maioritários em aguardente de mel envelhecida com madeira de Acácia. ADE – *Acacia dealbata*; AME – *Acacia melanoxylon*; AMI – *Acacia mearnsii*; ASA – *Acacia saligna*; ALO – *Acacia longifolia*;

Compostos voláteis minoritários

Na Tabela 6 estão representados os compostos voláteis minoritários presentes nas amostras de aguardente de mel, após os 3 meses de envelhecimento, quantificados e identificados por GC-FID e GC-MS, respetivamente.

Foram identificados e quantificados 32 compostos voláteis que se dividem nos seguintes grupos:

- Fenóis voláteis (guaiacol, 4-metilguaiacol, siringol, 4-metilsiringol e 4-alilsiringol);
- Lactonas (cis β -metil- γ -octalactona e butirolactona);
- Aldeídos fenólico e fenilcetona (vanilina e acetovanilona).
- Aldeídos furânicos (furfural, 5-metilfurfural e hidroximetilfurfural (HMF));
- Ésteres (butirato de etilo, acetato de isoamilo, decanoato etilo, hexanoato de etilo, octanoato de etilo, lactato de etilo, 2-metilbutirato de Etilo, succinato de etilo);
- Compostos terpénicos (linalol e terpeniol);
- Ácidos (butanóico, isobutanóico, isovalérico, hexanóico, decanóico, dodecanóico, octanóico) e álcoois (2-feniletanol, 1-hexanol, 3-etoxi-1-propanol).

Os quatro primeiros grupos de compostos correspondem a compostos habitualmente associados e extraídos da madeira de carvalho, cujos teores são habitualmente nulos ou reduzidos nas aguardentes não envelhecidas (Caldeira et al., 2016). De facto, para a maioria destes compostos (HMF, guaiacol, 4-metil guaiacol, siringol, cis β -metil- γ -octalactona, 4-alilsiringol e acetovanilona) podemos observar na Tabela 6 que eles não estão presentes na amostra C, à semelhança do verificado com aguardentes vónicas (Caldeira et al., 2016). No entanto, verifica-se a presença dos aldeídos furânicos (furfural e 5-metilfurfural) na aguardente sem envelhecimento com madeira (C), estando em concordância com os resultados registados em trabalhos realizados em aguardentes vónicas (Caldeira et al., 2016). Contrariamente ao verificado em aguardentes vónicas verifica-se que a aguardente de mel sem envelhecimento já apresenta um teor diminuto de 4-metilsiringol e vanilina.

Para o grupo dos fenóis voláteis os compostos guaiacol, 4-metil guaiacol e siringol foram detetados apenas na modalidade LCF com concentrações de 0,20 e 1,32 mg PI/L, respetivamente. No composto 4-metilsiringol não se apresentam diferenças significativas para amostras envelhecidas com madeira de acácia e a amostra de controlo, destacando o valor superior presente na amostra LCF de 0,69 mg PI/L. Para o composto 4-alilsiringol não se apresentam diferenças significativas para amostras envelhecidas com madeira de acácia e o mesmo não foi detetado na amostra de controlo, destacando o valor superior presente na amostra LCF de 0,12 mg PI/L.

O isómero cis β -metil- γ -octalactona foi detetado apenas na amostra de aguardente envelhecida com madeira de carvalho-francês, LCF com uma concentração de 0,76 mg PI/L. Este resultado era expectável dado que este composto tem sido proposto como marcador químico do envelhecimento em madeira de carvalho (Caldeira et al 2010)

O composto acetovanilona foi detetado apenas na amostra de aguardente envelhecida com madeira de carvalho-francês, LCF com uma concentração de 0,26 mg PI/L. No caso do composto vanilina foram registados, em amostras com madeira de acácia, valores entre 0,24 e 0,35 mg PI/L em que se apresentam diferenças significativas face a amostra ASA (maior concentração) e ao controlo que apresenta valores muito reduzidos (0,05mg PI/L). A amostra LCF no composto acetovanilona apresenta valores muito superiores de 2,3 mg PI/L.

Para os aldeídos furânicos (furfural, metilfurfural e HMF) determinaram-se os teores significativamente mais elevados nas amostras que envelheceram com madeira de carvalho (LCF). O furfural e metilfurfural também estão presentes nas aguardentes que envelheceram em madeira de acácia, mas os seus teores não são significativamente diferentes dos determinados na amostra controlo (C).

Tabela 6 - Compostos voláteis minoritários em mg PI/L, das amostras de aguardente após os 3 meses de envelhecimento (média ± desvio padrão).

	LCF	ADE	AME	AMI	ASA	ALO	C
Guaiacol	0,44±0,08	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
4-Metil guaiacol	0,20±0,03	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Siringol	1,32±0,03	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
4-Metilsiringol	0,69±0,14 ^b	0,20±0,04 ^a	0,23±0,03 ^a	0,20±0,00 ^a	0,21±0,02 ^a	0,21±0,02 ^a	0,22±0,01 ^a
4-Alilsiringol	0,12±0,01 ^b	0,04±0,01 ^a	0,04±0,01 ^a	0,05±0,02 ^a	0,05±0,01 ^a	0,04±0,00 ^a	Nd
cis β-metil-γ-octalactona	0,76±0,61	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Vanilina	2,30±0,14 ^c	0,29±0,00 ^b	0,24±0,02 ^b	0,28±0,07 ^b	0,35±0,03 ^b	0,26±0,02 ^b	0,05±0,01 ^a
Acetovanilona	0,26±0,04	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Furfural	14,86±1,21 ^b	2,40±0,01 ^a	2,69±0,31 ^a	2,38±0,09 ^a	2,23±0,15 ^a	2,22±0,30 ^a	2,28±0,04 ^a
Metilfurfural	0,88±0,16 ^b	0,17±0,00 ^a	0,17±0,01 ^a	0,20±0,08 ^a	0,17±0,02 ^a	0,15±0,01 ^a	0,13±0,00 ^a
HMF	0,36±0,00	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
Butirato de etilo	0,33 ±0,01 ^b	0,30±0,01 ^b	0,26±0,02 ^a	0,23±0,02 ^a	0,31±0,04 ^b	0,31±0,07 ^b	0,31±0,01 ^b
2-Metilbutirato de etilo	0,14±0,00 ^b	0,13±0,00 ^b	0,11±0,01 ^a	0,10±0,00 ^a	0,13±0,02 ^b	0,14±0,03 ^b	0,15±0,00 ^b
Acetato Isoamilo	0,95±0,12 ^c	0,76±0,01 ^b	0,72±0,07 ^b	0,63±0,09 ^a	0,71±0,08 ^b	0,72±0,12 ^b	0,76±0,01 ^b
Hexanoato de etilo	1,26±0,06 ^b	1,19±0,04 ^b	1,20±0,13 ^b	0,97±0,09 ^a	1,07±0,10 ^{ab}	1,13±0,14 ^b	1,17±0,02 ^b
Lactato etilo	2,74±0,16 ^c	2,39±0,02 ^{ab}	2,79±0,36 ^c	2,36±0,23 ^{ab}	2,22±0,20 ^a	2,45±0,18 ^b	2,38±0,03 ^{ab}
Octanoato de etilo	5,22±0,59 ^{bb}	4,99±0,27 ^{ab}	5,71±0,61 ^{bc}	6,70±0,98 ^c	4,54±0,45 ^a	5,07±0,17 ^{ab}	5,00±0,19 ^b
Decanoato etilo	2,81±0,25 ^{ab}	2,92±0,23 ^b	3,48±0,41 ^c	2,81±0,41 ^{ab}	2,56±0,24 ^a	2,69±0,02 ^a	2,94±0,01 ^b
Sucinato de etilo	1,34±0,07 ^b	1,21±0,02 ^a	1,40±0,14 ^b	1,22±0,08 ^a	1,15±0,08 ^a	1,20±0,09 ^a	1,19±0,00 ^a
1-Hexanol	0,36±0,03 ^{ab}	0,32±0,01 ^a	0,43±0,01 ^c	0,34±0,05 ^a	0,33±0,02 ^a	0,36±0,03 ^{ab}	0,36±0,00 ^{ab}
3-Etoxi-1-propanol	0,33±0,02 ^b	0,29±0,00 ^a	0,35±0,05 ^b	0,30±0,02 ^a	0,30±0,03 ^{ab}	0,34±0,01 ^{ab}	0,31±0,00 ^{ab}
Linalol	0,22±0,01 ^{ab}	0,20±0,00 ^a	0,23±0,02 ^b	0,20±0,00 ^a	0,20±0,01 ^a	0,20±0,01 ^a	0,21±0,00 ^{ab}
Terpeniol	0,15±0,01 ^a	0,14±0,00 ^a	0,16±0,02 ^a	0,14±0,01 ^a	0,14±0,01 ^a	0,15±0,01 ^a	0,14±0,00 ^a
2-Feniletanol	47,92±1,74 ^{ab}	46,38±0,55 ^a	52,59±0,57 ^b	47,18±1,29 ^a	43,21±2,81 ^a	45,90±1,79 ^a	45,58±0,25 ^a
Ác. isobutanóico	2,42±0,13 ^b	2,00±0,03 ^a	2,48±0,36 ^b	2,07±0,15 ^{ab}	1,91±0,20 ^a	2,12±0,07 ^{ab}	2,08±0,00 ^{ab}
Ác. butanoico	0,59±0,06 ^c	0,31±0,00 ^a	0,39±0,04 ^b	0,32±0,01 ^a	0,29±0,03 ^a	0,31±0,01 ^a	0,30±0,00 ^a
Ác. isovalérico	4,75±0,21 ^{bc}	4,13±0,05 ^{ab}	4,94±0,63 ^c	4,21±0,25 ^b	3,86±0,31 ^a	4,21±0,18 ^{ab}	4,19±0,01 ^b
Ác. hexanóico	1,01±0,03 ^{bc}	0,95±0,02 ^b	1,30±0,03 ^c	0,99±0,10 ^{ab}	0,91±0,06 ^{ab}	0,89±0,03 ^a	0,85±0,01 ^a
Ácido octanóico	2,74±0,07 ^b	2,73±0,18 ^b	3,14±0,25 ^c	2,78±0,06 ^b	2,56±0,13 ^a	2,61±0,04 ^a	2,45±0,05 ^a
Ácido Decanoico	2,35±0,07 ^b	2,38±0,35 ^b	2,64±0,35 ^b	2,30±0,17 ^{ab}	2,25±0,06 ^{ab}	2,34±0,03 ^b	2,10±0,07 ^a
Ác. Dodecanoico	0,60±0,02 ^a	0,65±0,09 ^{ab}	0,74±0,08 ^b	0,63±0,03 ^{ab}	0,60±0,04 ^a	0,67±0,07 ^{ab}	0,59±0,02 ^a
Butirolactona	0,17±0,02 ^{ab}	0,16±0,00 ^a	0,20±0,01 ^b	0,16±0,02 ^a	0,17±0,01 ^{ab}	0,18±0,01 ^{ab}	0,20±0,00 ^b

LCF – Carvalho francês; ADE – *Acacia dealbata*; AME – *Acacia melanoxylon*; AMI – *Acacia mearnsii*; ASA – *Acacia saligna*; ALO – *Acacia longifolia*; C - Controlo – aguardente sem madeira; Ác-Ácido; Nd – não detetado; PI – padrão interno.

Letras iguais na mesma linha indicam que não há diferenças significativas para um nível de significância de $p < 0,05$ entre as diferentes amostras.

De uma forma geral para os grupos dos fenóis voláteis, aldeídos fenólicos e aldeídos furânicos o teor de todos os compostos foi significativamente influenciado pelo fator madeira, embora com variações distintas.

Para o grupo dos ésteres, o composto butirato de etilo apresenta valores entre 0,23 e 0,33 mg PI/L com diferenças significativas nas amostras AME e AMI. O composto acetato isoamilo, para amostras com madeira de acácia, apresenta valores entre 0,63 e 0,76 mg PI/L sendo visíveis diferenças significativas para a amostra AMI que apresenta a concentração mais baixa, verificando-se um valor mais elevado para a amostra LCF, 0,95 mg PI/L. O composto 2-metilbutirato de etilo (2-met-but. Etilo), para amostras com madeira de acácia, apresenta valores entre 0,10 e 0,14 mg PI/L verificando-se diferenças significativas nas amostras AMI e AME mantendo os valores médios para a amostra LCF. O composto hexanoato de etilo, para amostras com madeira de acácia, apresenta valores entre 0,97 e 1,19 mg PI/L com diferenças significativas para as amostras AMI e ASA destacando-se a amostra LCF com um valor superior de 1,26 mg PI/L. O composto lactato de etilo apresenta, para amostras com madeira de acácia, valores entre 2,22 e 2,79 mg PI/L apresentando diferenças significativas entre todas as amostras sendo a menos concentrada a amostra ASA e a mais concentrada a AME com valores próximos da amostra LCF. O composto octanoato de etilo, para amostras com madeira de acácia, apresenta valores entre 4,54 e 6,70 mg PI/L sendo visíveis diferenças significativas entre todas as amostras. O composto decanoato de etilo, para amostras com madeira de acácia, apresenta valores entre 2,56 e 3,48 mg PI/L sendo visíveis diferenças significativas entre as amostras. O composto butirolactona, para amostras com madeira de acácia, apresenta valores entre 0,16 e 0,20 mg PI/L, não havendo diferenças significativas entre as amostras mantendo uma correlação entre a amostra LCF e controlo. O composto succinato de etilo, para amostras com madeira de acácia, apresenta valores entre 1,15 e 1,40 mg PI/L com diferenças significativas apenas para a amostra AME que apresenta a maior concentração.

Para o composto terpénico linalol foram registados, para amostras com madeira de acácia, valores entre 0,20 e 0,23 mg PI/L com diferenças significativas para a amostra AME que apresenta a maior concentração do composto. Em relação ao controlo e amostra LCF ambos não apresentam diferenças significativas. No composto terpeniol foram registados, em amostras com madeira de acácia, valores entre 0,14 e 0,16 mg PI/L sendo a amostra AME com maior concentração, verificando-se a ausência de diferenças significativas para todas as amostras.

No grupo dos ácidos, para o ácido butanoico foram registados, em amostras com madeira de acácia, valores entre 0,29 e 0,39 mg PI/L apresentando diferenças significativas para a amostra AME, que apresenta maior concentração, e para a amostra LCF que apresenta um valor superior de 0,59 mg PI/L. No ácido isobutanóico foram registados, para amostras com madeira de acácia, valores entre 1,91 e 2,48 mg PI/L sendo a amostra AME a que apresenta diferenças significativas das restantes tendo valores superiores a amostra LCF (2,42 mg PI/L). Para o ácido isovalérico foram registados, em amostras com madeira de acácia, valores entre 3,86 e 4,94 mg PI/L

apresentando diferenças significativas para as amostras AMI e AME (maior concentração) tendo se verificado um aumento da concentração do composto em relação ao controlo assim como valores mais baixos na amostra LCF (4,75 mg PI/L). Para o ácido hexanoico foram registados, em amostras com madeira de acácia, valores entre 0,89 e 1,3 mg PI/L sendo a amostra ALO (maior concentração) a que apresenta diferenças significativas e a amostra LCF com valores inferiores, 1,01 mg PI/L, e um aumento de concentração em relação ao controlo. Para os compostos ácido decanóico, dodecanóico e octanóico foram registados, em amostras com madeira de acácia, valores entre 2,25 e 2,64 mg PI/L, 0,6 e 0,74 mg PI/L, 2,56 e 3,14 mg PI/L, respetivamente, constando que para ambos os compostos apresentam diferenças significativas nas amostras AME e ASA sendo, também, as que registam maiores e menores concentrações dos compostos, respetivamente. A amostra LCF não apresenta diferenças significativas e observa-se um aumento de concentração face ao controlo.

Para o grupo dos álcoois, no composto 2-feniletanol foram registados, em amostras com madeira de acácia, valores entre 43,21 e 52,59 mg PI/L apresentando diferenças significativas para a amostra AME (maior concentração) observando-se um aumento face a amostra de controlo estando a amostra LCF com valores intermédios de 47,92 mg PI/L. No composto 1-hexanol foram registados, em amostras com madeira de acácia, valores entre 0,32 e 0,43 mg PI/L apresentando diferenças significativas para a amostra AME (maior concentração) com valores de LCF intermédios (0,36 mg PI/L) e um aumento face a amostra de controlo. No composto 3-etoxi-1-propanol (3-etoxi-1-prop) foram registados, em amostras com madeira de acácia, valores entre 0,29 e 0,35 mg PI/L apresentando diferenças significativas para a amostra AME (maior concentração) com valores de LCF muito próximos, 0,33 mg PI/L e tendo-se registado um aumento face o controlo.

Na Figura 9 estão representados os resultados da análise de componentes principais (PCA) das amostras de aguardente de mel envelhecidas em relação aos compostos voláteis minoritários. Nesta análise apenas foram colocados os parâmetros que apresentavam diferenças significativas entre amostras.

A primeira componente principal (PC1) representa 47,51% da variância total e discrimina o tipo de madeira usado no envelhecimento, acácia e carvalho francês, em função dos compostos voláteis determinados nas aguardentes. A madeira usada na amostra AME é a que apresenta um comportamento mais próximo da madeira de carvalho francês. A segunda componente principal, PC2, representa 29,56% da

variância total e permite distinguir as aguardentes envelhecidas com madeira de acácia e madeira de carvalho francês.

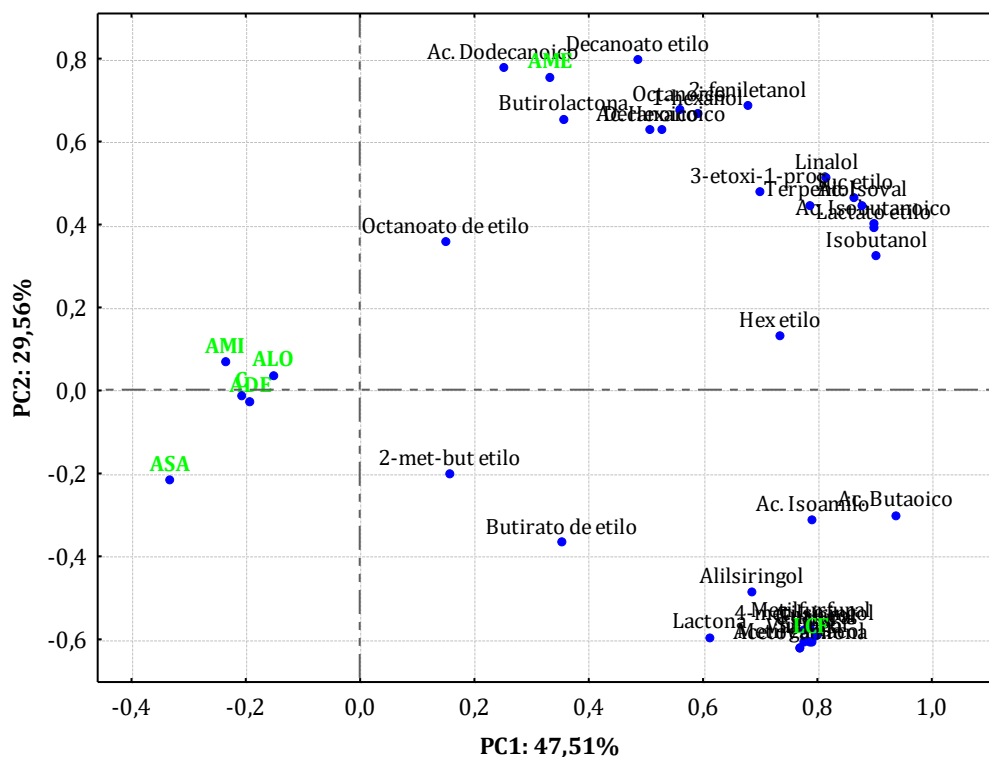


Figura 9 - Análise de componentes principais para compostos voláteis minoritários em aguardente de mel envelhecida com madeira de Acácia e Carvalho francês. LCF – Carvalho francês; ADE – *Acacia dealbata*; AME – *Acacia melanoxylon*; AMI – *Acacia mearnsii*; ASA – *Acacia saligna*; ALO – *Acacia longifolia*.

6.4. Espectroscopia vibracional

Na Figura 10 encontram-se os espectros de absorção de NIR recolhidos de todas as amostras de aguardente de mel estudadas sendo que os perfis dos mesmos estão adaptados de acordo com as metodologias apresentadas em Anjos et al. (2021).

De acordo com a descrição das regiões mais relevantes que se encontram nos trabalhos com as mesmas matrizes o teor de água nas aguardentes pode ser detetado na região em torno de 6856 cm^{-1} (inclui as segundas elevações da banda de alongamento O-H e uma combinação de vibrações de deformação e de alongamento do grupo OH, especificamente da água). O pico de menor intensidade próximo de 8438 cm^{-1} é atribuído à segunda elevação do alongamento C-H do etanol (um dos principais compostos da aguardente)(Anjos et al., 2021).

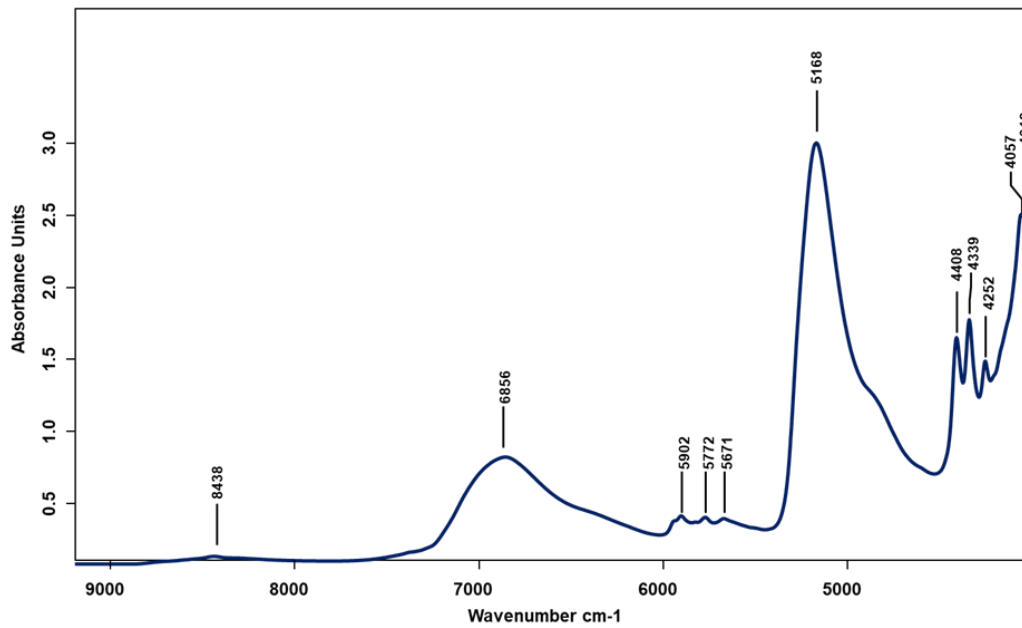


Figura 10 - Espectros de absorção NIR de todas as amostras de aguardentes de mel envelhecidas com madeira de Acácia e carvalho.

A região de 5600 a 6000 cm^{-1} apresenta três pequenos picos atribuídos ao alongamento $\nu\text{C-H}$ dos grupos CH_2 e CH_3 (Cozzolino et al., 2003) e OH de grupos aromáticos (Chen et al., 2014).

O pico a 5168 cm^{-1} , está relacionada com uma combinação de alongamento e deformação do grupo OH e às primeiras elevações de alongamento C-H (Li et al., 2012).

Os compostos voláteis extraídos das madeiras (principalmente compostos furânicos e fenólicos) contribuem para o sabor da bebida (Granja-Soares et al., 2020b; Tsakiris et al., 2014). Mesmo em pequenas quantidades, hidratos de carbono solúveis, nomeadamente açúcares, podem contribuir para o aroma final. O etanol, os açúcares e os compostos fenólicos têm uma banda de absorção a 4408 cm^{-1} relacionada com a segunda elevação do alongamento $\nu\text{C-H}$ e $\nu\text{O-H}$ a 4339 cm^{-1} . As bandas em 4408 cm^{-1} e 4339 cm^{-1} também estão relacionadas com o teor de metanol nas aguardentes de mel (Yang et al., 2016). A banda a 4252 cm^{-1} está relacionada com a combinação de alongamento e deformação por flexão de unidades CH de C-H(aromático) e C-H(arilo) (Canas et al., 2019b).

Na Figura 11 estão representados os resultados da análise de componentes principais, a partir de dados espectrais, adquiridos no NIR onde é possível observar que os espectros seguiram a tendência de diferenciação de amostras com uma representatividade de 90% da variância total.

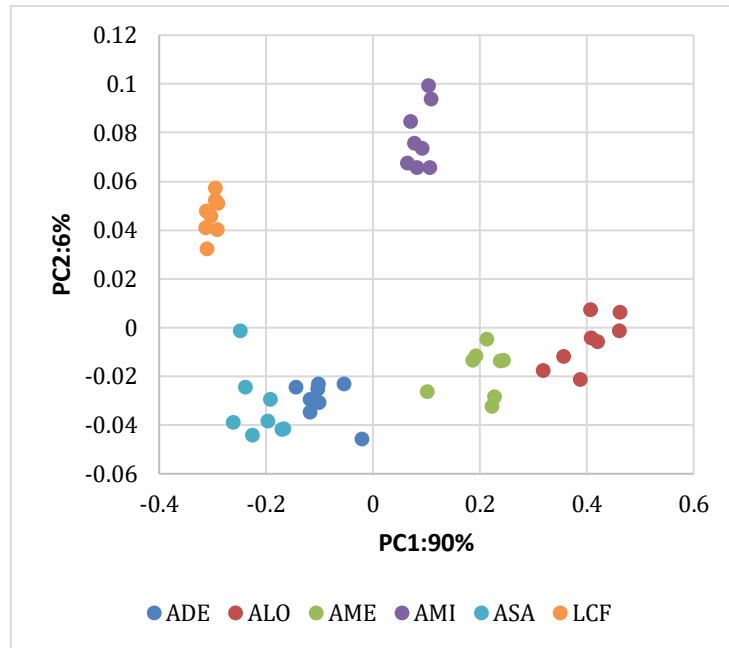


Figura 11 - Análise de componentes principais, com representação dos scores, a partir de dados espectrais adquiridos no NIR, da aguardente de mel envelhecida com madeira de acácia e carvalho francês durante 3 meses. LCF - Carvalho-francês; ADE - *Acacia dealbata*; AME - *Acacia melanoxylon*; AMI - *Acacia mearnsii*; ASA - *Acacia saligna*; ALO - *Acacia longifolia*.

Na Figura 12 encontram-se os espectros representativos de todas as amostras de aguardente de mel estudadas obtidos em FT-RAMAN.

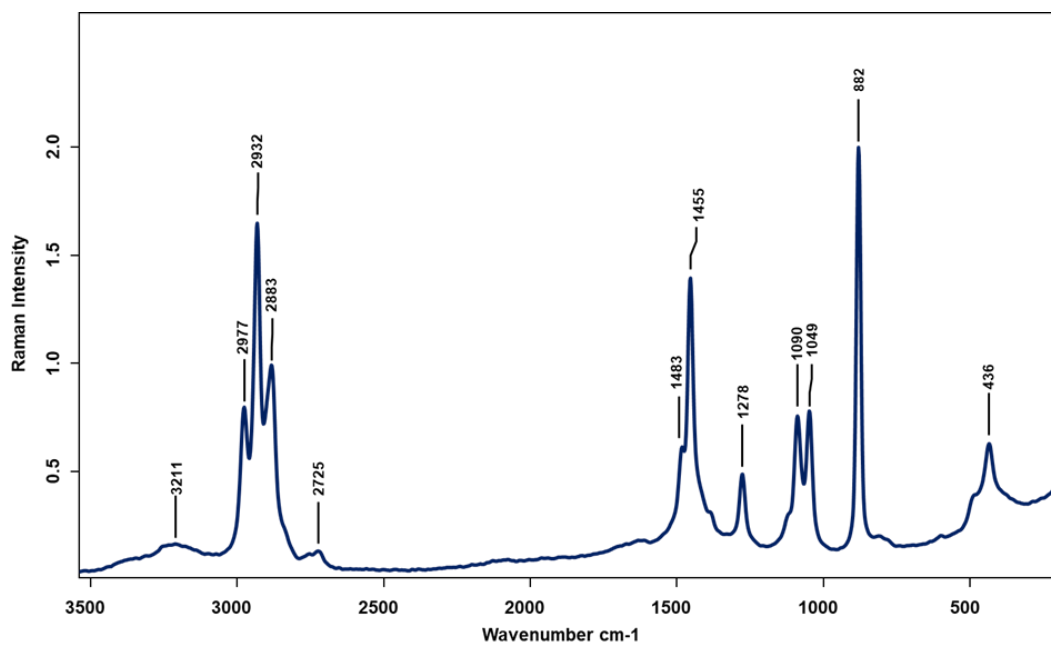


Figura 12 - Espectros de todas as amostras de aguardentes de mel envelhecidas com madeira de acácia e carvalho obtidas por FT-RAMAN com correção da linha de base.

De acordo com Korolevich et al., (1990) o pico a 436 cm^{-1} pode estar relacionado com modos vibracionais esqueléticos, nomeadamente C-C-O e C-C-C, C-O e C-C.

A forte banda a 882 cm^{-1} corresponde aos álcoois primários e secundários. Esta banda tem sido utilizada para quantificar o teor de etanol nas bebidas alcoólicas (Cleveland et al., 2007).

De acordo com (Picard et al., 2007) os picos a 1050 e 1090 cm^{-1} correspondem a um alongamento C-C-O assimétrico e a um balanço CH₃, respetivamente.

O pico registado a 1278 cm^{-1} corresponde à torção em fase do CH₂ e oscilação em fase. Além disso, o alongamento C-O dos ácidos carboxílicos é caracterizado por bandas Raman de intensidade muito variável nestas regiões.

Os picos a 1455 e 1483 cm^{-1} correspondem a ligações C-OH que de acordo com Anjos, et al. (2020b) corresponde a uma zona espectral muito importante onde se inserem os diferentes teores de álcool das aguardentes.

As bandas presentes a 2975 , 2931 e 2883 cm^{-1} são atribuídos ao alongamento das moléculas CH₂ e CH₃ do etanol e podem ser influenciados por outras substâncias presentes na aguardente de mel (Anjos et al., 2020b).

A região entre 3050 e 3500 cm^{-1} está associada as vibrações das moléculas com ligações O-H (Magdas et al., 2022).

Na Figura 13 estão representados os resultados da análise de componentes principais, a partir de dados espectrais, adquiridos no FT-RAMAN onde é possível observar que os espectros seguiram a tendência de diferenciação de amostras com uma representatividade de 93% da variância total. No entanto, os espectros mostraram que outros compostos presentes nas amostras poderiam afetar a sua posição relativa ao longo dos eixos da PCA apresentando assim algumas sobreposições de amostras diferentes.

Tabela 7 - Resumo dos resultados da análise sensorial da aguardente de mel envelhecida com os diferentes tipos de madeira durante os três meses de ensaio obtidos a partir da ANOVA.

		LCF	ADE	AME	AMI	ASA	ALO	C
Cor	Citrino	0,0 ^a	0,8 ^{ab}	0,0 ^a	0,0 ^a	0,4 ^a	1,6 ^b	0,0 ^a
	Palha	2,3 ^c	2,8 ^c	1,0 ^b	0,6 ^a	2,9 ^c	2,3 ^c	0,0 ^a
	Dourado	1,4 ^{ab}	0,0 ^a	2,6 ^{bc}	3,5 ^c	0,3 ^a	0,0 ^a	0,0 ^a
	Topázio	0,0 ^a	0,0 ^a	0,1 ^a	0,3 ^b	0,0 ^a	0,0 ^a	0,0 ^a
	Esverdeado	0,3 ^b	0,2 ^a	0,4 ^b	0,2 ^a	0,1 ^a	0,1 ^a	0,0 ^a
Aroma	Álcool	1,8 ^a	2,0 ^{ab}	1,9 ^a	2,0 ^{ab}	2,2 ^b	1,9 ^a	2,7 ^c
	Frutado	0,7 ^{ab}	1,1 ^{ab}	0,8 ^{ab}	0,6 ^a	1,1 ^{ab}	1,3 ^b	0,9 ^{ab}
	Floral	1,2 ^{ab}	1,4 ^a	1,3 ^{ab}	1,1 ^b	1,6 ^a	1,5 ^a	2,5 ^c
	Vanilina	1,6 ^c	0,5 ^a	0,9 ^b	1,1 ^c	0,7 ^b	0,3 ^a	0,3 ^a
	Madeira	1,8 ^c	1,1 ^b	0,9 ^{ab}	1,1 ^b	0,8 ^a	0,5 ^{ab}	0,0 ^a
	Ranço bom	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,4	0,4
	Especiarias	1,1 ^b	0,8 ^{ab}	0,8 ^{ab}	1,3 ^b	1,1 ^a	0,7 ^a	0,8 ^{ab}
	Caramelo	1,5 ^b	0,7 ^a	1,2 ^b	1,5 ^b	0,7 ^a	0,3 ^a	0,3 ^a
	Queimado	0,7 ^b	0,3 ^a	0,4 ^a	0,9 ^b	0,5 ^{ab}	0,2 ^a	0,0 ^a
	Frutos secos	1,7	1,3	1,6	1,6	1,2	1,0	1,1
	Fumo	0,5 ^b	0,4 ^b	0,3 ^a	0,7 ^c	0,3 ^a	0,4 ^a	0,6 ^c
	Café	0,2 ^{ab}	0,0 ^a	0,4 ^b	0,3 ^{ab}	0,0 ^a	0,0 ^a	0,0 ^a
	Adocicado	2,2 ^b	1,8 ^a	1,8 ^a	2,1 ^a	1,9 ^{ab}	1,5 ^a	2,7 ^b
	Herbáceo	0,3 ^a	0,3 ^a	0,2 ^a	0,2 ^a	0,5 ^a	0,4 ^a	1,0 ^b
	Caudas	0,1	0,2	0,1	0,1	0,3	0,4	0,1
Cola/verniz	0,2	0,4	0,4	0,2	0,3	0,3	0,1	
Borracha	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	
Sabor	Doce	2,6 ^b	2,4 ^a	2,5 ^{ab}	2,4 ^{ab}	2,6 ^b	2,3 ^a	2,6 ^b
	Macio	3,1 ^b	2,8 ^{ab}	2,9 ^b	2,9 ^b	2,9 ^b	3,0 ^b	2,4 ^a
	Queimante	2,4	2,5	2,5	2,6	2,4	2,2	2,8
	Adstringência	1,3	1,4	1,4	1,5	1,5	1,5	1,1
	Aspereza	1,3 ^a	1,4 ^a	1,3 ^a	1,5 ^{ab}	1,4 ^a	1,8 ^b	1,7 ^b
	Amargo	1,3	1,5	1,1	1,2	1,3	1,7	1,1

Corpo	2,8 ^b	2,4 ^a	2,8 ^b	2,8 ^b	2,6 ^{ab}	2,4 ^a	2,1 ^a
Untuosidade	2,6 ^b	2,2 ^a	2,5 ^{ab}	2,6 ^b	2,4 ^{ab}	2,0 ^a	2,3 ^{ab}
Evolução	2,6 ^b	1,9 ^a	2,7 ^b	2,6 ^b	2,4 ^{ab}	2,0 ^a	1,7 ^a
Complexidade	2,9 ^b	2,4 ^{ab}	2,9 ^b	2,9 ^b	2,6 ^{ab}	2,3 ^a	2,2 ^a
Aroma de boca	3,4 ^b	2,8 ^a	3,2 ^b	3,2 ^b	2,9 ^{ab}	2,6 ^a	3,1 ^{ab}
Persistência	3,1 ^b	2,7 ^a	3,2 ^b	3,1 ^b	3,1 ^b	2,8 ^a	3,0 ^b
Apreciação do Aroma	14,3 ^c	12,6 ^a	13,4 ^{ab}	14,0 ^b	13,0 ^{ab}	12,3 ^a	13,0 ^{ab}
Apreciação do Sabor	14,1 ^c	12,9 ^{ab}	13,6 ^b	13,7 ^b	12,8 ^{ab}	12,3 ^a	13,4 ^{ab}
Apreciação Geral	14,2 ^c	12,8 ^a	13,5 ^b	13,3 ^b	12,9 ^{ab}	12,4 ^a	13,3 ^b

6.5.1. Atributos da cor

Vários investigadores (Caldeira et al., 2017; Canas et al., 2016) confirmam que a cor é um atributo utilizado para identificar, comparar e até mesmo separar as aguardentes.

Para as amostras de aguardente de mel envelhecidas e controlo foi feita uma diferenciação, através da análise sensorial, com base na pontuação dos 5 atributos: citrino, palha, dourado, topázio e esverdeado.

Na Figura 14 estão representados os resultados da avaliação do perfil sensorial da cor das amostras de aguardente de mel envelhecidas e o controlo (aguardente de mel sem envelhecimento). Verifica-se que as amostras AMI e AME apresentam maior intensidade no atributo dourado seguindo-se a amostra LCF. O atributo citrino também foi detetado nas amostras ADE e ALO. A intensidade do dourado é superior ao descritor palha e por sua vez, ao citrino sendo que não foram percebidos os descritores topázio e esverdeado. De forma expectável o C não apresenta nenhum dos descritores avaliados pois trata-se de uma amostra incolor e segundo Canas et al. (2019) a cor é adquirida devido à presença de compostos extraídos da madeira durante o envelhecimento.

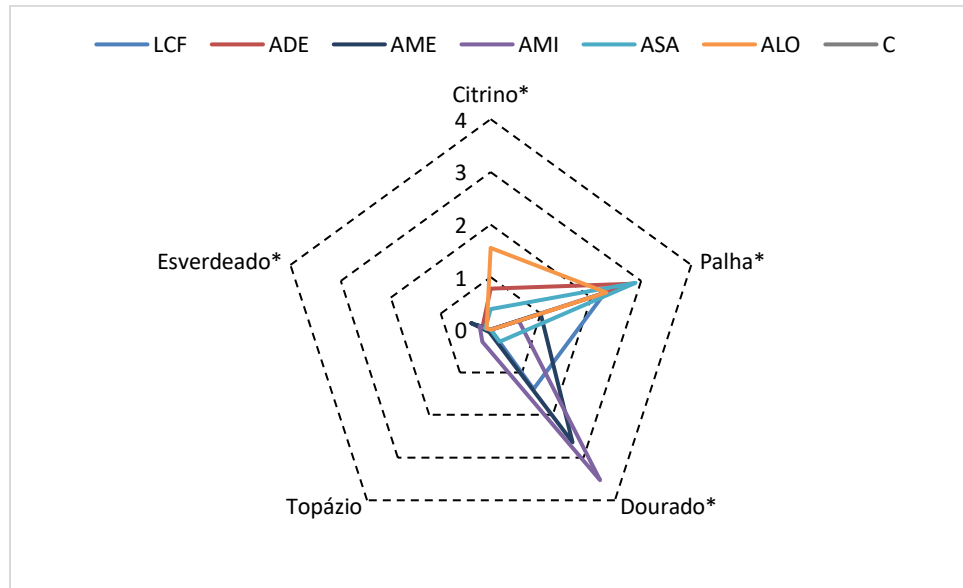


Figura 14 - Representação gráfica dos 5 atributos da cor submetidos na análise sensorial das amostras de aguardente de mel envelhecida e do controlo. LCF - Carvalho-francês; ADE - *Acacia dealbata*; AME - *Acacia melanoxylon*; AMI - *Acacia mearnsii*; ASA - *Acacia saligna*; ALO - *Acacia longifolia*; C - Controlo - aguardente sem madeira. * diferenças significativas para amostras de aguardente de mel com madeira de acácia.

Os descritores esverdeados e topázio são associados a cores mais evoluídas apresentando desta forma uma relação com a qualidade da aguardente estando estes descritores relacionados com aguardentes mais velhas (Anjos et al. 2013; Canas et al., 2016, 2019), justificando assim a sua ausência nas amostras, dado que o tempo de envelhecimento foi muito reduzido (apenas 3 meses). O contrário acontece para os descritores citrino, palha e dourado que estão relacionados com aguardentes jovens e com pouco tempo de envelhecimento.

6.5.2. Atributos do aroma

O perfil de aroma das aguardentes foi avaliado com base em 17 atributos (álcool, frutado, floral, baunilha, madeira, ranço bom, especiarias, caudas, verniz/acetato de etilo, caramelo, queimado, frutos secos, fumo, café, adocicado, herbáceo e borracha).

A representação gráfica presente na Figura 15 mostra que a amostra de C apresenta maior intensidade nos atributos álcool, floral e adocicado. Ao contrário das restantes amostras, no Controlo, não foram percebidos os atributos vanilina, madeira, ranço bom, caramelo e queimado sendo este resultado expectável pois estes atributos estão relacionados com os compostos derivados da madeira (Anjos et al., 2017, 2020, 2021). O atributo queimado foi detetado apenas para as amostras LCF e AMI, o atributo herbáceo foi detetado apenas para as amostras ASA e C e o atributo fumo foi detetado apenas nas amostras LCF, AMI e C. O atributo café apenas foi detetado na amostra LCF e nas amostras AME e AMI.

Comparando as amostras submetidas a envelhecimento em madeira e o controlo pode-se observar uma evolução aromática sendo que alguns atributos aromáticos tais

como madeira, fumo, especiarias, queimado, frutos secos e baunilha aparecem associados ao processo de queima da madeira e estão correlacionados com os compostos extraídos da madeira, durante o envelhecimento (Caldeira et al., 2010).

Os resultados apresentados vão ao encontro de resultados obtidos noutros trabalhos (Anjos et al., 2017; Caldeira et al., 2017; Vidrih & Hribar, 2007) os quais evidenciaram que os atributos sensoriais associados ao envelhecimento em madeira se encontram positivamente correlacionados com a qualidade da aguardente (Caldeira et al., 2017).

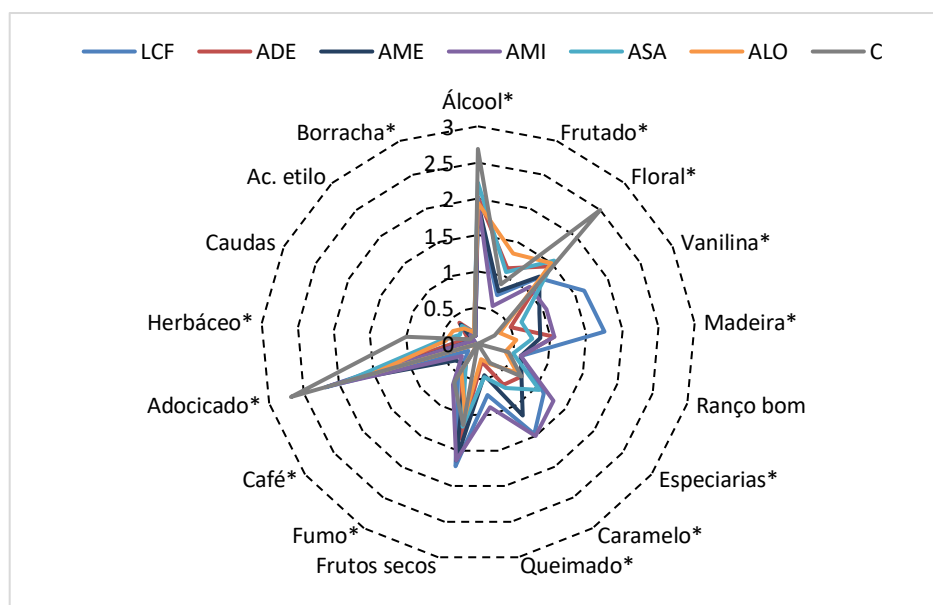


Figura 15 - Representação gráfica dos 17 atributos do aroma submetidos na análise sensorial das amostras de aguardente de mel envelhecida e do controlo. LCF – Carvalho-francês; ADE – *Acacia dealbata*; AME – *Acacia melanoxylon*; AMI – *Acacia mearnsii*; ASA – *Acacia saligna*; ALO – *Acacia longifolia*; C - Controlo – aguardente sem madeira. * diferenças significativas para amostras de aguardente de mel com madeira de acácia.

6.5.3. Atributos do sabor

O perfil de sabor, das aguardentes em estudo, foi estabelecido com base na avaliação de 12 atributos sendo eles: macio, doce, queimante, adstringência, amargo, aspereza, corpo, untuosidade, evolução, complexidade, aroma de boca e persistência.

Na Figura 16 estão representados os resultados da análise dos 12 atributos de sabor onde se pode observar uma evolução sensorial proveniente do envelhecimento em madeira. Os atributos com maior intensidade são macio, persistência, corpo, untuosidade, complexidade e aroma de boca.

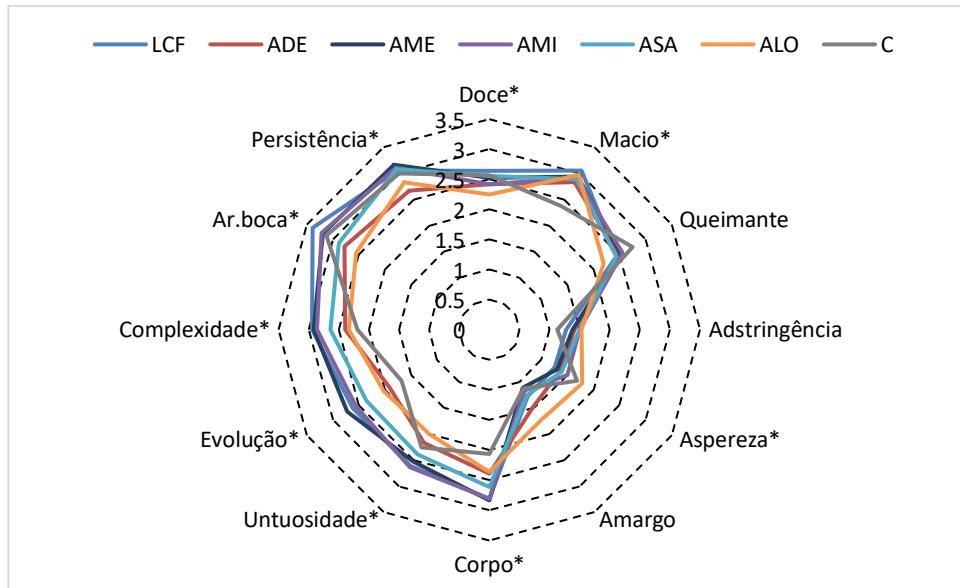


Figura 16 - Representação gráfica dos 12 atributos do sabor submetidos na análise sensorial das amostras de aguardente de mel envelhecida e do controlo. LCF – Carvalho-francês; ADE – *Acacia dealbata*; AME – *Acacia melanoxylon*; AMI – *Acacia mearnsii*; ASA – *Acacia saligna*; ALO – *Acacia longifolia*; C - Controlo – aguardente sem madeira. * diferenças significativas para amostras de aguardente de mel com madeira de acácia.

Em comparação com a amostra C nota-se uma evolução nos atributos macio, corpo, untuosidade, evolução, complexidade e aspereza. Os atributos amargo, queimante e adstringência não apresentaram diferenças significativas.

O impacto da madeira de acácia, nas amostras de aguardente de mel, permitiu um aumento de suavidade, tornando-as mais apreciadas pelos provadores, estando de acordo com os resultados encontrados em trabalhos com a acácia falsa, em vinagres (Cerezo et al., 2009) e vinhos (Sanz et al., 2012).

6.5.4. Apreciação Global

Conforme se explicou no material e métodos foi solicitado aos provadores que classificassem a apreciação de aroma, a apreciação de sabor e apreciação geral das amostras de aguardente avaliadas.

Na Figura 17 estão representados os resultados médios obtidos nas apreciações de aroma, sabor e geral. A modalidade LCF apresenta o valor significativamente mais elevado das apreciações de aroma, sabor e geral, seguindo-se das amostras AME e AMI que, apesar de não deterem diferenças significativas, apresentaram valores superiores à amostra C.

As restantes modalidades (ALO, ADE) possuem apreciações abaixo da modalidade C do C sendo a ALO a que apresenta o valor mais baixo. A modalidade ASA tem um valor de apreciação geral abaixo de C mas não é estatisticamente significativo esse decréscimo.

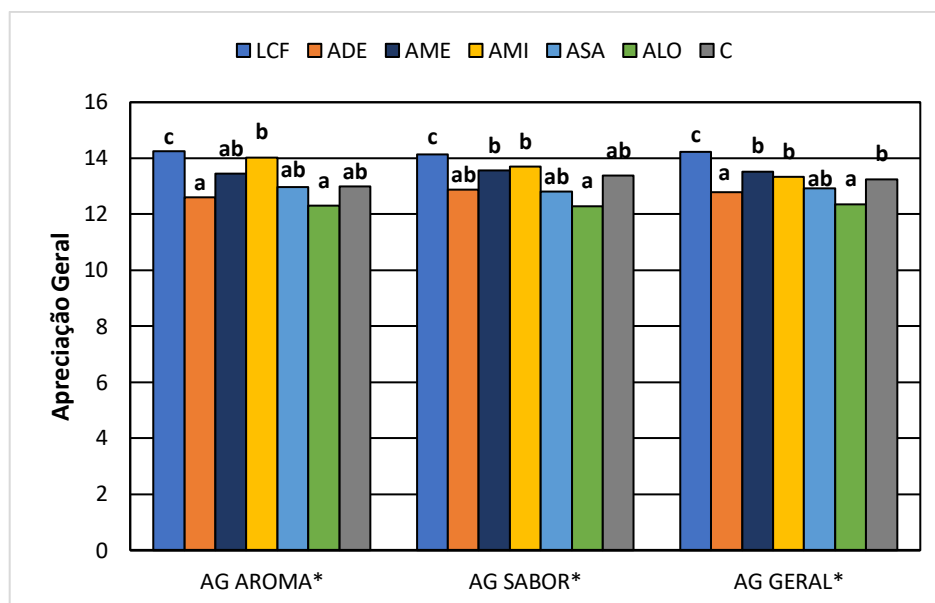


Figura 17 - Representação gráfica da apreciação global das amostras de aguardente de mel envelhecida e do controlo. LCF - Carvalho-francês; ADE - *Acacia dealbata*; AME - *Acacia melanoxyton*; AMI - *Acacia mearnsii*; ASA - *Acacia saligna*; ALO - *Acacia longifolia*; C - Controlo - aguardente sem madeira. * diferenças significativas para amostras de aguardente de mel com madeira de acácia.

Estes resultados, no geral, em sintonia com os obtidos nas análise físico-químicas, revelam que a modalidade da madeira de carvalho, e as modalidades AME e AMI, quando comparadas com a modalidade de controlo apresentam semelhanças entre si proporcionadas pelo impacto da madeira no envelhecimento das mesmas.

Na Figura 18 estão representados os resultados da análise de componentes principais (PCA) das amostras de aguardente de mel envelhecidas com madeira de acácia em relação aos atributos da cor, sabor, aroma e apreciação global. Nesta análise apenas foram colocados os parâmetros que apresentavam diferenças significativas entre modalidades.

Os resultados mostram uma clara separação entre 3 grupos diferentes. Um primeiro grupo com as aguardentes das modalidades ALO, ADE e ASA que aparecem mais associadas aos atributos palha, frutado e citrino. Um segundo grupo constituído pelas aguardentes das modalidades AMI e AME, que se encontram mais associadas a maior intensidade dos descritores café, especiarias, caramelo, baunilha, complexidade, evolução, corpo e apreciação geral.

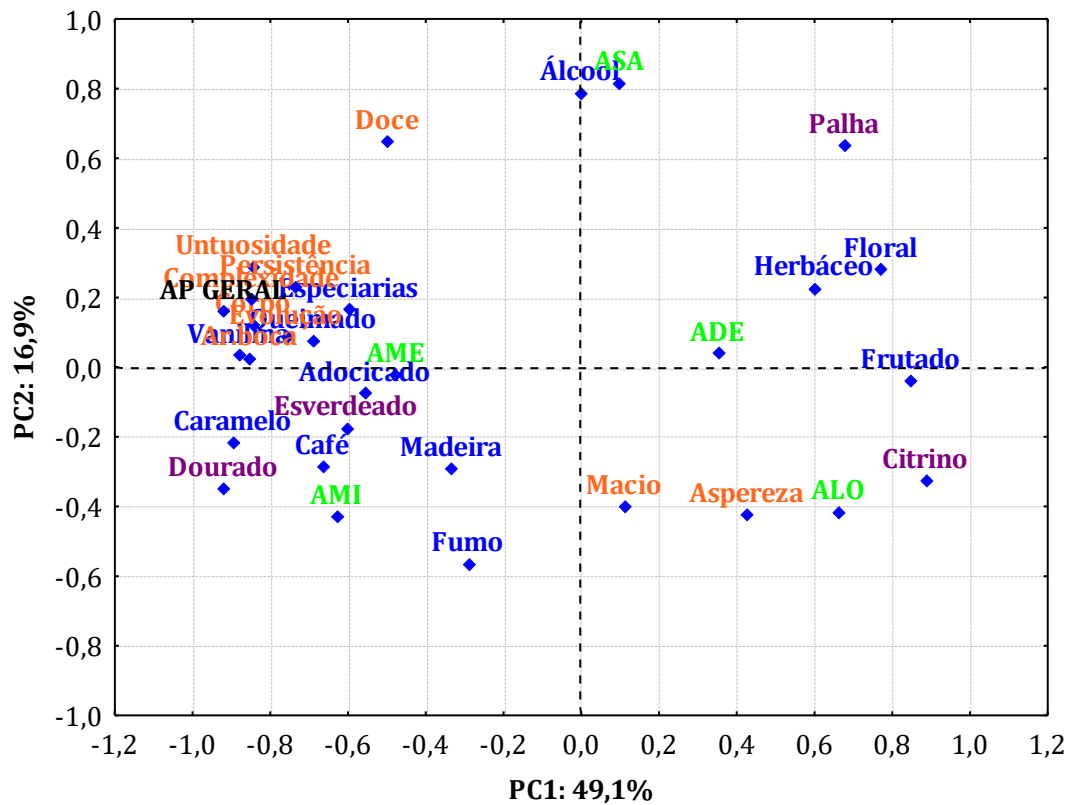


Figura 18 - Análise de componentes principais para os atributos da cor (assinalados a magenta), sabor (assinalados a laranja), aroma (assinalados a azul) e apreciação global (assinalada a preto) determinados nas aguardentes de mel envelhecidas com madeira de Acácia e Carvalho francês (assinaladas a verde). LCF – Carvalho-francês; ADE – *Acacia dealbata*; AME – *Acacia melanoxylon*; AMI – *Acacia mearnsii*; ASA – *Acacia saligna*; ALO – *Acacia longifolia*; C - Controlo – aguardente sem madeira.

7. Considerações Finais

Neste trabalho avaliou-se comparativamente uma mesma aguardente de mel envelhecida durante três meses com diferentes madeiras de acácia e de carvalho. As aguardentes obtidas nas diferentes modalidades de envelhecimento e a amostra controlo (sem envelhecimento) foram submetidas a várias análises físico-químicas e sensoriais. O resultado obtido permitiu alcançar as considerações finais que a seguir se apresentam.

Após os três meses de envelhecimento, os teores alcoólicos das amostras envelhecidas não apresentam diferenças significativas entre as várias modalidades em estudo. Para o extrato seco e características cromáticas, as modalidades em estudo apresentam diferenças significativas. A acidez e o pH, variaram de forma inversa, não havendo diferenças significativas para as modalidades em estudo.

Foram quantificados e identificados 39 compostos voláteis (maioritários e minoritários), pertencentes a diferentes famílias químicas, sendo seis destes exclusivos para a modalidade LCF.

A espectroscopia vibracional com a análise multivariada e análise de componentes principais, permitiu obter informações mais resumidas e rápidas do processo de envelhecimento da aguardente de mel. As regiões espectrais mais relevantes para esta análise foram nas bandas 4200 e 5500 cm^{-1} , no NIR, e nas bandas 1500 e 900 cm^{-1} no FT-RAMAN.

A análise sensorial realizada evidenciou o impacto, significativo, das diferentes modalidades no processo de envelhecimento apresentando estas diferenças significativas entre si destacando características sensoriais maduras registadas para algumas modalidades com madeira de acácia.

Referências Bibliográficas

- Alañón, M., Díaz-Maroto, M., & Pérez-Coello, M. (2018). New Strategies to Improve Sensorial Quality of White Wines by Wood Contact. *Beverages*, 4(4), 91. <https://doi.org/10.3390/beverages4040091>
- Anjos, O., Carmona C, Caldeira I., & Canas S. (2013). Variation of extractable compounds and lignin contents in wood fragments used in the aging of wine brandies. *BioResources*, 8, 4484–4496.
- Anjos, O., Caldeira, I., Fernandes, T. A., Pedro, S. I., Vitória, C., Oliveira-Alves, S., Catarino, S., & Canas, S. (2021). PLS-R Calibration Models for Wine Spirit Volatile Phenols Prediction by Near-Infrared Spectroscopy. *Sensors*, 22(1), 286. <https://doi.org/10.3390/s22010286>
- Anjos, O., Caldeira, I., Pedro, S. I., & Canas, S. (2020). FT-Raman methodology applied to identify different ageing stages of wine spirits. *LWT*, 134, 110179. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110179>
- Anjos, O., Caldeira, I., Roque, R., Pedro, S. I., Lourenço, S., & Canas, S. (2020). Screening of Different Ageing Technologies of Wine Spirit by Application of Near-Infrared (NIR) Spectroscopy and Volatile Quantification. *Processes*, 8(6), 736. <https://doi.org/10.3390/pr8060736>
- Anjos, O., Frazão, D., & Caldeira, I. (2017). Physicochemical and Sensorial Characterization of Honey Spirits. *Foods*, 6(8), 58. <https://doi.org/10.3390/foods6080058>
- Anjos, O., Pedro, S. I., Caramelo, D., Semedo, A., Antunes, C. A. L., Canas, S., & Caldeira, I. (2021). Characterization of a Spirit Beverage Produced with Strawberry Tree (*Arbutus unedo* L.) Fruit and Aged with Oak Wood at Laboratorial Scale. *Applied Sciences*, 11(11), 5065. <https://doi.org/10.3390/app11115065>
- Anjos, O., Santos, A. J. A., Estevinho, L. M., & Caldeira, I. (2016). FTIR–ATR spectroscopy applied to quality control of grape-derived spirits. *Food Chemistry*, 205, 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.128>
- Anjos, O., Santos, R., Estevinho, L. M., & Caldeira, I. (2020a). FT-RAMAN methodology for the monitoring of honeys' spirit distillation process. *Food Chemistry*, 305, 125511. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125511>
- Balcerek, M., Pielech-Przybylska, K., Dziekońska-Kubczak, U., Patelski, P., & Strąk, E. (2017). Changes in Chemical Composition of Plum Distillate during Maturation in the Presence of Oak Chips under Different Conditions. *Food Technology and Biotechnology*, 55(3). <https://doi.org/10.17113/ftb.55.03.17.5145>
- Baldwin, S., & Andreasen, A. (1974). *Alcoholic beverages. Congener development in bourbon whisky matured at various proofs for twelve years.* (Vol. 57). Journal of the AOAC.

- Belchior, A. P., Caldeira, I., Costa, S., Lopes, C., Tralhão, G., Ferrão, A., Mateus, A., & Carvalho, E. (2001). Evolução das Características Físico-Químicas e Organolépticas de Aguardentes Lourinhã ao Longo de Cinco Anos de Envelhecimento em Madeiras de Carvalho e de Castanheiro. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, 16 (2), 81–84.
- Belchior A. P., & E. C. Carvalho. (1984). *Métodos de Análise de Aguardentes. I. Análise Clássica*. Instituto Nacional De Investigação Agrária e de Extensão Rural.
- Botelho, G., Anjos, O., Estevinho, L. M., & Caldeira, I. (2020). Methanol in Grape Derived, Fruit and Honey Spirits: A Critical Review on Source, Quality Control, and Legal Limits. *Processes*, 8(12), 1609. <https://doi.org/10.3390/pr8121609>
- Botelho, G., Gomes, F., M. Ferreira, F., & Caldeira, I. (2015). Influence of Maturation Degree of Arbutus (*Arbutus unedo* L.) Fruits in Spirit Composition and Quality. *International Journal of Agricultural and Biosystems Engineering* , 9. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1105541>.
- Caldeira, I., Anjos, O., Belchior, A. P., & Canas, S. (2017). Sensory impact of alternative ageing technology for the production of wine brandies. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, 32(1), 12–22. <https://doi.org/10.1051/ctv/20173201012>
- Caldeira, I., Anjos, O., Portal, V., Belchior, A. P., & Canas, S. (2010a). Sensory and chemical modifications of wine-brandy aged with chestnut and oak wood fragments in comparison to wooden barrels. *Analytica Chimica Acta*, 660(1–2), 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.10.059>
- Caldeira, I., Anjos, O., Portal, V., Belchior, A. P., & Canas, S. (2010b). Sensory and chemical modifications of wine-brandy aged with chestnut and oak wood fragments in comparison to wooden barrels. *Analytica Chimica Acta*, 660(1–2), 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.10.059>
- Caldeira, I., Belchior, A. P. , & Canas, S. (2013). Effect of alternative ageing systems on the wine brandy sensory profile. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, 32, 12–22.
- Caldeira, I., Canas, S., Costa, S., Carvalho, E., & Belchior, A. P. (1999). *Formação de uma câmara de prova organoléptica de aguardentes velhas e selecção de descritores sensoriais*. (Vol. 14). *Ciência e Técnica Vitivinícola*,
- Caldeira, I., Mateus, A. M., & Belchior, A. P. (2006). Flavour and odour profile modifications during the first five years of Lourinhã brandy maturation on different wooden barrels. *Analytica Chimica Acta*, 563(1–2), 264–273. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.12.008>
- Caldeira, I., Pereira, R., Clímaco, M. C., Belchior, A. P., & Bruno de Sousa, R. (2004). Improved method for extraction of aroma compounds in aged brandies and aqueous alcoholic wood extracts using ultrasound. *Analytica Chimica Acta*, 513(1), 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.10.011>

- Caldeira, I., Santos, R., Ricardo-da-Silva, J. M., Anjos, O., Mira, H., Belchior, A. P., & Canas, S. (2016). Kinetics of odorant compounds in wine brandies aged in different systems. *Food Chemistry*, *211*, 937–946. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.129>
- Canas, S. (2017). Phenolic Composition and Related Properties of Aged Wine Spirits: Influence of Barrel Characteristics. A Review. *Beverages*, *3*(4), 55. <https://doi.org/10.3390/beverages3040055>
- Canas, S., Caldeira, I., & Belchior, A. P. (2009). Comparison of alternative systems for the ageing of wine brandy. Wood shape and wood botanical species effect. *Ciência e Técnica Vitivínicola*, *24*, 91.
- Canas, S., Caldeira, I., Anjos, O., & Belchior, A. P. (2019a). Phenolic profile and colour acquired by the wine spirit in the beginning of ageing: Alternative technology using micro-oxygenation vs traditional technology. *LWT*, *111*, 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.05.018>
- Canas, S., Caldeira, I., Anjos, O., Lino, J., Soares, A., & Pedro Belchior, A. (2016). Physicochemical and sensory evaluation of wine brandies aged using oak and chestnut wood simultaneously in wooden barrels and in stainless steel tanks with staves. *International Journal of Food Science & Technology*, *51*(12), 2537–2545. <https://doi.org/10.1111/ijfs.13235>
- Canas, S., Caldeira, I., & Belchior, A. P. (2013). Extraction/oxidation kinetics of low molecular weight compounds in wine brandy resulting from different ageing technologies. *Food Chemistry*, *138*(4), 2460–2467. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.12.018>
- Cerezo, A. B., Álvarez-Fernández, M. A., Hornedo-Ortega, R., Troncoso, A. M., & García-Parrilla, M. C. (2014). Phenolic Composition of Vinegars over an Accelerated Aging Process Using Different Wood Species (Acacia, Cherry, Chestnut, and Oak): Effect of Wood Toasting. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *62*(19), 4369–4376. <https://doi.org/10.1021/jf500654d>
- Cerezo, A. B., Espartero, J. L., Winterhalter, P., Garcia-Parrilla, M. C., & Troncoso, A. M. (2009). (+)-Dihydrorobinetin: a Marker of Vinegar Aging in Acacia (Robinia pseudoacacia) Wood. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *57*(20), 9551–9554. <https://doi.org/10.1021/jf901794c>
- Chen, H., Tan, C., Wu, T., Wang, L., & Zhu, W. (2014). Discrimination between authentic and adulterated liquors by near-infrared spectroscopy and ensemble classification. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *130*, 245–249. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.03.091>
- Christoph, N., & Bauer-Christoph, C. (2007). Flavour of Spirit Drinks: Raw Materials, Fermentation, Distillation, and Ageing. In *Flavours and Fragrances* (pp. 219–239).

- Cierjacks, A., Kowarik, I., Joshi, J., Hempel, S., Ristow, M., von der Lippe, M., & Weber, E. (2013). Biological Flora of the British Isles: *Robinia pseudoacacia*. *Journal of Ecology*, *101*(6), 1623–1640. <https://doi.org/10.1111/1365-2745.12162>
- Cleveland, D., Carlson, M., Hudspeth, E. D., Quattrochi, L. E., Batchler, K. L., Balram, S. A., Hong, S., & Michel, R. G. (2007). Raman Spectroscopy for the Undergraduate Teaching Laboratory: Quantification of Ethanol Concentration in Consumer Alcoholic Beverages and Qualitative Identification of Marine Diesels Using a Miniature Raman Spectrometer. *Spectroscopy Letters*, *40*(6), 903–924. <https://doi.org/10.1080/00387010701525638>
- Correia, J., & Carvalho, P. (2009). *Turismo e Desenvolvimento Rural. O caso do Piódão (Aldeias Históricas de Portugal)*. Cadernos de Geografia nº 28/29.
- Correia, R., Quintela, J. C., Duarte, M. P., & Gonçalves, M. (2020a). Insights for the Valorization of Biomass from Portuguese Invasive Acacia spp. in a Biorefinery Perspective. *Forests*, *11*(12), 1342. <https://doi.org/10.3390/f11121342>
- Cozzolino, D., Smyth, H. E., & Gishen, M. (2003). Feasibility Study on the Use of Visible and Near-Infrared Spectroscopy Together with Chemometrics To Discriminate between Commercial White Wines of Different Varietal Origins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *51*(26), 7703–7708. <https://doi.org/10.1021/jf034959s>
- da Costa, R. M. F., Bosch, M., Simister, R., Gomez, L. D., Canhoto, J. M., & Batista de Carvalho, L. A. E. (2022). Valorisation Potential of Invasive Acacia dealbata, A. longifolia and A. melanoxylon from Land Clearings. *Molecules*, *27*(20), 7006. <https://doi.org/10.3390/molecules27207006>
- De Rosso, M., Cancian, D., Panighel, A., Dalla Vedova, A., & Flamini, R. (2009). Chemical compounds released from five different woods used to make barrels for aging wines and spirits: volatile compounds and polyphenols. *Wood Science and Technology*, *43*(5–6), 375–385. <https://doi.org/10.1007/s00226-008-0211-8>
- De Rosso, M., Panighel, A., Dalla Vedova, A., Stella, L., & Flamini, R. (2009). Changes in Chemical Composition of a Red Wine Aged in Acacia, Cherry, Chestnut, Mulberry, and Oak Wood Barrels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *57*(5), 1915–1920. <https://doi.org/10.1021/jf803161r>
- Galego, L. (2015). *Bebidas espirituosas do Algarve*. Universidade do Algarve.
- García-Moreno, M. V., Sánchez-Guillén, M. M., Ruiz de Mier, M., Delgado-González, M. J., Rodríguez-Dodero, M. C., García-Barroso, C., & Guillén-Sánchez, D. A. (2020). Use of Alternative Wood for the Ageing of Brandy de Jerez. *Foods*, *9*(3), 250. <https://doi.org/10.3390/foods9030250>
- Granja-Soares, J., Roque, R., Cabrita, M. J., Anjos, O., Belchior, A. P., Caldeira, I., & Canas, S. (2020a). Effect of innovative technology using staves and micro-oxygenation on

- the odorant and sensory profile of aged wine spirit. *Food Chemistry*, 333, 127450. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127450>
- Hughes, P. S., & Buxton, I. (2013). *The Science And Commerce Of Whisky* (Royal Society of Chemistry, Ed.).
- International Organization for Standardization (ISO 3591). (2008). *Sensory Analysis - Vocabulary*.
- International Organization for Standardization (ISO 3591). (2010). *Sensory Analysis—Apparatus—Wine-Tasting Glass*;
- International Organization for Standardization (ISO) 8586. (2012). *Sensory Analysis—General Guidelines for Selection, Training and Monitoring of Selected Assessors and Expert Sensory Assessors*.
- Korolevich, M. V., Zhibankov, R. G., & Sivchik, V. V. (1990). Calculation of absorption band frequencies and intensities in the IR spectrum of α -d-glucose in a cluster. *Journal of Molecular Structure*, 220, 301–313. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(90\)80120-9](https://doi.org/10.1016/0022-2860(90)80120-9)
- Köster, E. P. (2009). *Les épreuves. Évaluation sensorielle: Manuel méthodologique* (3rd ed.). Paris: Lavoisier.
- Lee, K.-Y. M., Paterson, A., Piggott, J. R., & Richardson, G. D. (2000). Perception of Whisky Flavour Reference Compounds by Scottish Distillers†. *Journal of the Institute of Brewing*, 106(4), 203–208. <https://doi.org/10.1002/j.2050-0416.2000.tb00058.x>
- Li, S., Shan, Y., Zhu, X., Zhang, X., & Ling, G. (2012). Detection of honey adulteration by high fructose corn syrup and maltose syrup using Raman spectroscopy. *Journal of Food Composition and Analysis*, 28(1), 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2012.07.006>
- Luís, A. C. M., Mota D., Anjos O., Caldeira I. (2011). *Single-laboratory validation of determination of acetaldehyde, ethyl acetate, methanol and fusel alcohols in wine, spirits, brandies and grape marc spirits using GC-FID*.
- Macfie, H. J., Bratchell, N., Greenhoff, K., & Vallis, L. V. (1989). Designs To Balance the Effect of Order of Presentation and First-Order Carry-Over Effects in Hall Tests. *Journal of Sensory Studies*, 4(2), 129–148. <https://doi.org/10.1111/j.1745-459X.1989.tb00463.x>
- Magdas, D. A., David, M., & Berghian-Grosan, C. (2022). Fruit spirits fingerprint pointed out through artificial intelligence and FT-Raman spectroscopy. *Food Control*, 133, 108630. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108630>
- Moral, A. R., Cankayali, İ., Sergin, D., & Boyacilar, O. (2015). Neuromuscular Functions on Experimental Acute Methanol Intoxication. *Turkish Journal of Anesthesia and Reanimation*, 43(5), 337–343. <https://doi.org/10.5152/TJAR.2015.13471>

- OIV. (2009a). *Alcoholic strength by volume - Type I. Resolution 377/2009*. Compendium of international methods of analysis of spirituous beverages of vitivincultural origin.
- OIV. (2009b). *Determination of pH - Type I method*. Compendium of international methods of analysis of spirituous beverages of vitivincultural origin.
- OIV. (2009c). *Method for the determination of total dry extract of spirit drinks of vitivincultural origin: gravimetric method - Type II method*. Compendium of international methods of analysis of spirituous beverages of vitivincultural origin.
- OIV. (2014). *Compendium of International Methods of Analysis of Spirituous Beverages of Vitivincultural Origin*.
- O'Mahony, M. (2017). *Sensory Evaluation of Food*. Routledge. <https://doi.org/10.1201/9780203739884>
- Pedro, S. I., Antunes, C. A. L., Horta, C., Pitacas, I., Gonçalves, J., Gominho, J., Gallardo, E., & Anjos, O. (2023). Characterization of Mineral Composition and Nutritional Value of Acacia Green Pods. *Plants*, 12(9), 1853. <https://doi.org/10.3390/plants12091853>
- Pereira, A. P., Dias, T., Andrade, J., Ramalhosa, E., & Estevinho, L. M. (2009). Mead production: Selection and characterization assays of *Saccharomyces cerevisiae* strains. *Food and Chemical Toxicology*, 47(8), 2057–2063. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2009.05.028>
- Pereira, A. P., Mendes-Ferreira, A., Oliveira, J. M., Estevinho, L. M., & Mendes-Faia, A. (2013). High-cell-density fermentation of *Saccharomyces cerevisiae* for the optimisation of mead production. *Food Microbiology*, 33(1), 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2012.09.006>
- Pereira, A. P., Mendes-Ferreira, A., Oliveira, J. M., Estevinho, L. M., & Mendes-Faia, A. (2015). Mead production: effect of nitrogen supplementation on growth, fermentation profile and aroma formation by yeasts in mead fermentation. *Journal of the Institute of Brewing*, 121(1), 122–128. <https://doi.org/10.1002/jib.184>
- Picard, A., Daniel, I., Montagnac, G., & Oger, P. (2007). In situ monitoring by quantitative Raman spectroscopy of alcoholic fermentation by *Saccharomyces cerevisiae* under high pressure. *Extremophiles*, 11(3), 445–452. <https://doi.org/10.1007/s00792-006-0054-x>
- Pino, J. A., & Fajardo, M. (2011). Volatile composition and key flavour compounds of spirits from unifloral honeys. *International Journal of Food Science and Technology*, 46(5), 994–1000. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2011.02586.x>
- Regulamento UE n.º 787/2019. (2019). *Parlamento Europeu e do Conselho de 17 de abril de 2019 sobre a definição, descrição, apresentação e rotulagem de bebidas espirituosas, a utilização dos nomes de bebidas espirituosas na apresentação e*

rotulagem de bebidas alcoólicas, e que revoga o Regulamento (CE) nº 110/2008 (Vol. 50). Jornal Oficial da União Europeia.

- Rodríguez-Solana, R., Rodríguez-Freigedo, S., Salgado, J. M., Domínguez, J. M., & Cortés-Diéguez, S. (2017). Optimisation of accelerated ageing of grape marc distillate on a micro-scale process using a Box-Benkhken design: influence of oak origin, fragment size and toast level on the composition of the final product. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 23(1), 5–14. <https://doi.org/10.1111/ajgw.12249>
- Roldán, A., van Muiswinkel, G. C. J., Lasanta, C., Palacios, V., & Caro, I. (2011). Influence of pollen addition on mead elaboration: Physicochemical and sensory characteristics. *Food Chemistry*, 126(2), 574–582. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.11.045>
- Sanz, M., Cadahía, E., Esteruelas, E., Muñoz, Á. Ma., Fernández de Simón, B., Hernández, T., & Estrella, I. (2010). Phenolic Compounds in Chestnut (*Castanea sativa* Mill.) Heartwood. Effect of Toasting at Cooperage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(17), 9631–9640. <https://doi.org/10.1021/jf102718t>
- Sanz, M., Fernández de Simón, B., Esteruelas, E., Muñoz, Á. M., Cadahía, E., Hernández, M. T., Estrella, I., & Martinez, J. (2012). Polyphenols in red wine aged in acacia (*Robinia pseudoacacia*) and oak (*Quercus petraea*) wood barrels. *Analytica Chimica Acta*, 732, 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.01.061>
- Silva, I. L. da, Pagliarini, M. A., Chagas, T. E., Frühauf, M., Kempka, A. P., & Dornelles, R. C. P. (2017). Effect of supplementation with pollen and brewer's yeast in the fermentation and in the physicochemical properties of honey spirits. *International Food Research Journal*, 24(3), 1124–1134.
- Strigler, F., Touraille, C., Sauvageot, F., Barthélémy, J., Issanchou, S., & Pagès, J. (2009). *Les épreuves discriminatives et descriptives. Évaluation sensorielle: Manuel méthodologique* (3rd ed.). Paris: Lavoisier.
- Tânia G. T. Almeida, Mateus, A. M., Belchior, A. P., Canas, S. (2003). *Ensaio laboratorial sobre a cinética de extracção de compostos de baixa massa molecular da madeira pela aguardente: Vol. Vol. 18* (Nº 1). Ciência e técnica vitivinícola.
- Topaloglu, E., Ustaomer, D., Ozturk, M., & Pesman, E. (2021). Changes in wood properties of chestnut wood structural elements with natural aging. *Maderas. Ciencia y Tecnología*, 23. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2021000100420>
- Tsakiris, A., Kallithraka, S., & Kourkoutas, Y. (2014). Grape brandy production, composition and sensory evaluation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 94(3), 404–414. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6377>
- Vidrih, R., & Hribar, J. (2007). Studies on the sensory properties of mead and the formation of aroma compounds related to the type of honey. *Acta Alimentaria*, 36(2), 151–162. <https://doi.org/10.1556/AAlim.36.2007.2.2>

Yang, Y. R., Ren, Y. F., Dong, G. M., Yang, R. J., Liu, H. X., Du, Y. H., & Zhang, W. Y. (2016). Determination of Methanol in Alcoholic Beverages by Two-Dimensional Near-Infrared Correlation Spectroscopy. *Analytical Letters*, 49(14), 2279–2289. <https://doi.org/10.1080/00032719.2016.1144060>

Yilmaztekin, M., & Cabaroglu, T. (2011). Confirmatory method for the determination of volatile congeners and methanol in Turkish raki according to European Union Regulation (EEC) No. 2000R2870: single-laboratory validation. *Journal of AOAC International*, 94(2), 611–617.