

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *Stricto sensu*
DOUTORADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

ROSELINI TRAPP KRÜGER

**AVALIAÇÃO DE BAGAÇO DE MAÇÃ IMOBILIZADO E DE DIFERENTES
MADEIRAS TRATADAS COM ULTRASSOM NA EXTRAÇÃO FENÓLICA
DURANTE O ENVELHECIMENTO DE LICOR DE MAÇÃ**

PONTA GROSSA

2024

ROSELINI TRAPP KRÜGER

**AVALIAÇÃO DE BAGAÇO DE MAÇÃ IMOBILIZADO E DE DIFERENTES
MADEIRAS TRATADAS COM ULTRASSOM NA EXTRAÇÃO FENÓLICA
DURANTE O ENVELHECIMENTO DE LICOR DE MAÇÃ**

Tese de Doutorado apresentada como requisito para
obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia
de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta
Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Alessandro Nogueira

PONTA GROSSA

2024

K94 Krüger, Roselini Trapp
Avaliação de bagaço de maçã imobilizado e de diferentes madeiras tratadas com ultrassom na extração fenólica durante o envelhecimento de licor de maçã / Roselini Trapp Krüger. Ponta Grossa, 2024.
136 f.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos - Área de Concentração: Ciências e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Alessandro Nogueira.

1. Compostos fenólicos. 2. Atividade antioxidante. 3. Dispositivo ultrassônico. 4. Marcadores - envelhecimento. 5. Análise sensorial. I. Nogueira, Alessandro. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ciências e Tecnologia de Alimentos. III.T.

CDD: 664

TERMO DE APROVAÇÃO

ROSELINI TRAPP KRÜGER

“Avaliação de bagaço imobilizado e de diferentes madeiras tratadas com ultrassom na extração fenólica durante o envelhecimento de licor de maçã.”

Tese aprovada como requisito para obtenção do grau de Doutor(a) no Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador(a): Prof. Dr. Alessandro Nogueira

Documento assinado digitalmente
ALESSANDRO NOGUEIRA
Data: 04/04/2024 09:45:59-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Documento assinado digitalmente
ANIELA PINTO KEMPKA
Data: 12/03/2024 17:10:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Alessandro Nogueira
UEPG/PR - Presidente

Profa. Dra. Aniela Pinto Kempka
UDESC/SC – Membro Titular

Documento assinado digitalmente
ACACIO ANTONIO FERREIRA ZIELINSKI
Data: 21/03/2024 13:27:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Documento assinado digitalmente
MARCELO LAZZAROTTO
Data: 04/04/2024 08:00:58-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Acácio Antônio Ferreira Zielinski
UFSC/SC – Membro Titular

Prof. Dr. Marcelo Lazzarotto
Embrapa Uva e Vinho/SC - Membro Titular

Documento assinado digitalmente
RENATA DINNIES SANTOS SALEM
Data: 04/04/2024 08:18:28-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Documento assinado digitalmente
ALINE ALBERTI
Data: 21/03/2024 15:07:13-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Renata Dinnies Santos Salem
UEPG/PR – Membro Titular

Profa. Dra. Aline Alberti
UEPG/PR - Membro Titular

Ponta Grossa, 07 de março de 2024.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, gostaria de deixar registrado, o período da pandemia que vivenciamos juntos, coincidiu com o início do doutorado, nos obrigando o resguardo e ao afastamento do convívio. Felizmente, com o restabelecimento aos poucos da vida normal, foi possível prosseguir com o trabalho e conseguir concluí-lo. Essa experiência foi marcante para todos mas conseguimos superá-la.

A meu marido Gustavo e meu filho Gabriel pelo apoio, paciência e compreensão durante o tempo em que me dediquei à elaboração deste trabalho.

Ao professor Alessandro Nogueira, meu orientador, pela confiança depositada para a realização deste trabalho e pela contribuição com seus conhecimentos e vasta experiência acadêmica.

A professora Aline Alberti, minha coorientadora, pelas sugestões, ideias, ensinamentos e por compartilhar suas experiências pessoais contribuindo com incentivo durante o andamento do trabalho.

Aos colegas do Grupo de Trabalho sobre Maçãs, que contribuíram com a companhia no laboratório, auxílio nas análises, compartilhamento de bancada, mas o mais importante, os vários cafezinhos e bolos nos intervalos.

Aos colegas do programa de pós-graduação PPGCTA, pelos trabalhos compartilhados em grupo para cumprimento dos créditos e principalmente na parceria para execução das análises sensoriais que foram necessários durante a execução da tese.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa e ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, pela estrutura no decorrer da pesquisa.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de estudo concedida.

A todos que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho.

Meu sincero agradecimento!

RESUMO

O desenvolvimento de produtos inovadores a partir da maçã e seus subprodutos, como o bagaço, valorizam esta matéria-prima e sua cadeia produtiva. O objetivo deste trabalho foi avaliar a aptidão do bagaço de maçã imobilizado como também diferentes madeiras tratadas com dispositivo ultrassônico durante o envelhecimento do licor de maçã. **O capítulo 1**, consta dados e informações a respeito da agroindústria da maçã; estado da arte sobre licores e envelhecimento de bebidas e artigo de revisão publicado, abordando principais aspectos de tecnologias emergentes empregadas no envelhecimento acelerado de bebidas alcoólicas. **No capítulo 2**, licores foram produzidos, variando a formulação utilizando suco despectinizado de maçã, suco integral de maçã, enzima pectinolítica e bagaço de maçã desidratado, todos com concentração final de açúcar em 100 g/L e teor alcoólico de 20°GL. Todos receberam *chips* (1 cm³) de madeira carvalho sem queima (5 g/L), para maturação durante 120 dias. Foram realizadas análises de acidez, pH, densidade, açúcar total, perfil individual de compostos, fenóis totais, atividade antioxidante e parâmetros de cor. Análise sensorial foi aplicada utilizando a metodologia JAR juntamente com aceitabilidade. Os resultados evidenciaram que os licores elaborados com suco despectinizado apresentaram os maiores valores de fenóis totais (191,03 mg EAC/L) e atividade antioxidante (1001,32 µmol TE/L por DPPH, 1376,70 por FRAP e 1857,41 por ABTS). O composto ácido gálico apresentou forte correlação com a atividade antioxidante, e sua origem são os cubos de madeira. Licores que receberam bagaço na formulação apresentaram um acréscimo na densidade devido a incorporação de açúcares que foram transferidos para os licores. O composto 5-HMF foi identificado e quantificado com uma quantidade de aproximadamente 370% a mais nestes licores, quando comparando com os demais. Os licores que receberam bagaço, ao final do período de maturação, apresentaram alta luminosidade ($L^* = 96,1$) e com tom de amarelo claro ($b^* = 35,31$). Os demais licores apresentaram índices colorimétricos com maiores valores de a^* (0,62 e -1,35) e menores de h° ($h^\circ = 89,92$). A ação do dispositivo ultrassônico sob os *chips* de madeira, foi evidenciada com acréscimo em 3% de fenóis totais e de 5% em atividade antioxidante quando comparados com o licor que recebeu *chips* sem ultrassom. A análise sensorial determinou a preferência dos julgadores pelo licor que utilizou na formulação suco integral e enzima pectinolítica com 75,8% de aceitabilidade em contraponto com os licores formulados com bagaço. **No capítulo 3**, foram testados *chips* de madeira com diferentes origens botânicas: carvalho europeu, castanheira e jequitibá para envelhecer os licores de maçã. Foram realizadas análises de acidez, pH, densidade, açúcar total, perfil individual de compostos, fenóis totais, atividade antioxidante e parâmetros de cor. O licor que recebeu carvalho sem queima apresentou os maiores resultados de fenóis totais (244,62 mg EAC/L) e atividade antioxidante (1968,38 µmol TE/L por DPPH, 1999,85 por FRAP e 2605,71 por ABTS) e o licor com carvalho com queima apresentou maior intensidade de cor ($C^*=52,37$). A maior concentração de ácido gálico (2,12 mg/L) contribuiu com os valores superiores em atividade antioxidante no licor com carvalho sem queima. Os compostos furfural, ácido sirínico, siringaldeído e coniferaldeído foram detectados exclusivamente no licor que recebeu carvalho com queima. O composto vanilina apresentou valor superior em 72% quando comparado aos licores que receberam carvalho com queima e sem queima. A análise sensorial por comparação múltipla resultou que os julgadores não perceberam diferenças significativas entre os diferentes tipos de madeiras. Por fim, formular os licores com suco despectinizado de maçã e envelhecer utilizando *chips* de carvalho sem queima pré-tratados em dispositivo ultrassônico produzem um licor de maçã envelhecido com valores significativos de fenóis totais e atividade antioxidante.

PALAVRAS-CHAVE: análise sensorial, atividade antioxidante, *chips* de madeira, compostos fenólicos, dispositivo ultrassônico, marcadores de envelhecimento.

ABSTRACT

The development of innovative products from apples and their by-products, such as pomace, adds value to this raw material and its production chain. The objective of this work was to evaluate the suitability of immobilized apple pomace as well as different woods treated with an ultrasonic device during the aging of apple liqueur. Chapter 1 contains data and information regarding the apple agroindustry; State of the art on liqueurs and beverage aging and published review article, addressing main aspects of emerging technologies used in the accelerated aging of alcoholic beverages. In chapter 2, liqueurs were produced, varying the formulation using depectinized apple juice, integral apple juice, pectinolytic enzyme and dehydrated apple pomace, all with a final sugar concentration of 100 g/L and an alcohol content of 20 °GL. All received chips (1 cm³) of untoasted oak wood (5 g/L), for maturation for 120 days. Analyzes of acidity, pH, density, total sugar, individual compound profile, total phenols, antioxidant activity and color parameters were carried out. Sensory analysis was applied using the JAR methodology along with acceptability. The results showed that liqueurs made with despectinized juice presented the highest values of total phenols (191.03 mg EAC/L) and antioxidant activity (1001.32 μmol TE/L by DPPH, 1376.70 by FRAP and 1857.41 by ABTS). The compound gallic acid showed a strong correlation with antioxidant activity, and its origin is wooden cubes. Liqueurs that received pomace in the formulation showed an increase in density due to the incorporation of sugars that were transferred to the liqueurs. The compound 5-HMF was identified and quantified with an amount of approximately 370% more in these liquors, when compared to the others. The liqueurs that received pomace, at the end of the maturation period, showed high luminosity ($L^* = 96.1$) and a light yellow tone ($b^* = 35.31$). The other liqueurs presented colorimetric indices with higher values of a^* (0.62 and -1.35) and lower values of h° ($h^\circ = 89.92$). The action of the ultrasonic device under the wood chips was evidenced with a 3% increase in total phenols and a 5% increase in antioxidant activity when compared to the liquor that received chips without ultrasound. The sensory analysis determined the judges' preference for the liqueur that used integral juice and pectinolytic enzyme in the formulation with 75.8% acceptability in contrast to liqueurs formulated with pomace. In chapter 3, wood chips with different botanical origins were tested: European oak, chestnut and jequitibá to aging apple liqueurs. Analyzes of acidity, pH, density, total sugar, individual compound profile, total phenols, antioxidant activity and color parameters were carried out. The liqueur that received untoasted oak presented the highest results in total phenols (244.62 mg EAC/L) and antioxidant activity (1968.38 μmol TE/L by DPPH, 1999.85 by FRAP and 2605.71 by ABTS) and the liqueur with toasted oak showed greater color intensity ($C^*=52.37$). The highest concentration of gallic acid (2.12 mg/L) contributed to the higher values in antioxidant activity in the untoasted oak liqueur. The compounds furfural, syringic acid, syringaldehyde and coniferaldehyde were detected exclusively in the liqueur that received oak toasted. The vanillin compound presented a 72% higher value when compared to liqueurs that received oak toasted and untoasted. Sensory analysis by multiple comparison resulted in the judges not noticing significant differences between the different types of wood. Finally, formulating the liqueurs with depectinized apple juice and aging using untoasted oak chips pre-treated in an ultrasonic device produces an aged apple liqueur with significant values of total phenols and antioxidant activity.

KEYWORDS: aging markers, antioxidant activity, phenolic compounds, sensory analysis, ultrasonic device, wood chips.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.	Evolução da produção nacional de maçã no período de 1970 a 2021.....	16
Figura 1.2.	Estrutura do ácido clorogênico (ácido 5-p-cafeoilquínico).....	19
Figura 1.3.	Estrutura molecular da floretina e floridzina.....	20
Figura 1.4.	Formação e evolução de compostos fenólicos a partir da degradação da lignina.....	32
Figura 1.5.	Estrutura química de compostos fenólicos encontrados em bebidas envelhecidas.....	33
Figura 2.1.	Fluxograma de obtenção de suco integral/despectinizado e bagaço de maçã.....	66
Figura 2.2.	Acondicionamento do bagaço desidratado (40g).....	66
Figura 2.3.	Esquema formulações e maturação dos licores de maçã.....	68
Figura 2.4.	Imagem dos licores elaborados no tempo inicial.....	69
Figura 2.5.	Cromatogramas dos padrões de compostos fenólicos e furânicos (280 e 320nm).....	74
Figura 2.6.	Imagem dos testes preliminares nos bagaços de maçã com diferentes granulometrias após aplicação de dispositivo ultrassônico.....	76
Figura 2.7.	Concentração de 5-Hidroximetilfurfural (mg/L) nos licores de maçã.....	84
Figura 2.8.	Esquema da provável origem dos compostos identificados nos licores envelhecidos	85
Figura 2.9.	Espectro de cor CIE-Lab.....	88
Figura 2.10.	Gráficos colorimétricos dos licores de maçã.....	89
Figura 2.11.	Aceitabilidade dos licores de maçã.....	91
Figura 2.12.	Níveis agregados de intensidade de cada atributo em cada licor.....	92
Figura 3.1.	Imagens dos <i>chips</i> de madeira utilizados para envelhecer licores de maçã.....	98
Figura 3.2.	Produção de licores de maçã envelhecidos com madeiras diferentes.....	100
Figura 3.3.	Imagem de licores de maçã envelhecidos com diferentes madeiras.....	111
Figura 3.4.	Gráficos colorimétricos dos licores envelhecidos.....	113

LISTA DE QUADROS

Quadro 1.1. Principais compostos fenólicos encontrados na maçã.....	18
Quadro 1.2. Lista com principais benefícios da floridzina.....	21

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1.	Principais compostos derivados da madeira.....	34
Tabela 2.1.	Parâmetros cromatográficos de compostos analisados por CLAE.....	74
Tabela 2.2.	Resultados físico-químicos dos licores de maçã antes e após Envelhecimento.....	78
Tabela 2.3.	Evolução de fenóis totais (mg EAC/L) e atividade antioxidante (μmol TE/L) dos licores de maçã durante 120 dias.....	80
Tabela 2.4.	Perfil de compostos obtidos dos licores de maçã (mg/L) em CLAE.....	82
Tabela 2.5.	Valores de correlação (r) entre compostos individuais e atividade antioxidante.....	83
Tabela 2.6.	Parâmetros de cor dos licores de maçã envelhecidos.....	87
Tabela 2.7.	Percentual de penalidades e efeito na média da nota de aceitabilidade.....	93
Tabela 3.1.	Parâmetros cromatográficos dos compostos individuais por CLAE.....	105
Tabela 3.2.	Parâmetros físico-químicos dos licores de maçã envelhecidos após 120 dias.....	107
Tabela 3.3.	Resultado de análise de fenóis totais (mg EAC/L) e atividade antioxidante (μmol TE/L).....	108
Tabela 3.4.	Perfil de compostos obtidos dos licores de maçã (mg/L) por CLAE.....	109
Tabela 3.5.	Resultado dos parâmetros de cor obtidos por colorímetro digital.....	112
Tabela 3.6.	Médias das notas recebidas de cada licor.....	115

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA	Atividade antioxidante
ABTS	2,2'-azino-bis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid)
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
DPPH	2,2-difenil-1-picrilhidrazilo
EAC	Equivalente ácido clorogênico
FRAP	<i>Ferric Reducing Antioxidant Power</i> (poder antioxidante de redução do ferro)
FT	Fenóis Totais
MSQ	Madeira Sem Queima
MQ	Madeira Queimada
TE	Trolox
TPTZ	2,4,6-tripiridil-s-triazina
TROLOX	Ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-carboxílico
US	Ultrassom

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	13
OBJETIVOS.....	14
CAPÍTULO 1. REVISÃO DA LITERATURA.....	15
1.1 MAÇÃ.....	15
1.1.1 Produção da maçã.....	15
1.1.2 Compostos fenólicos da maçã.....	17
1.1.3 Suco de maçã.....	21
1.1.4 Bagaço de maçã.....	22
1.2 LICOR.....	25
1.2.1 Histórico.....	25
1.2.2 Mercado mundial e brasileiro.....	25
1.2.3 Definição, legislação e classificação.....	26
1.2.4 Licor de frutas.....	27
1.2.5 Licor de Maçã.....	28
1.3 ENVELHECIMENTO DE BEBIDAS ALCOÓLICAS.....	29
1.3.1 Madeiras para maturação de bebidas.....	30
1.3.1.1 <i>Madeiras mais utilizadas</i>	30
1.3.1.2 <i>Madeiras de origem brasileira</i>	31
1.3.2 Marcadores de envelhecimento.....	31
1.4 ARTIGO PUBLICADO: CURRENT TECHNOLOGIES TO ACCELERATE THE AGING PROCESS OF ALCOHOLIC BEVERAGES: A REVIEW.....	36
CAPÍTULO 2. AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA, FENÓLICA E SENSORIAL DE DIFERENTES LICORES DE MAÇÃ MATURADOS UTILIZANDO BAGAÇO DESIDRATADO DE MAÇÃ E CHIPS DE MADEIRA.....	63
2.1 INTRODUÇÃO.....	64
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
2.2.1 Materiais e reagentes.....	65
2.2.2 Métodos.....	65
2.2.2.1 <i>Processamento de suco de maçã e bagaço</i>	65
2.2.2.2 <i>Testes preliminares com bagaço desidratado</i>	67

2.2.2.3	<i>Experimento com licores de maçã</i>	67
2.2.2.4	<i>Perfil de açúcares por CLAE</i>	69
2.2.2.5	<i>Análise de acidez total e pH</i>	70
2.2.2.6	<i>Análise do teor alcoólico</i>	70
2.2.2.7	<i>Análise de Densidade</i>	70
2.2.2.8	<i>Análise de cor</i>	70
2.2.2.9	<i>Determinação dos compostos fenólicos totais (FT)</i>	71
2.2.2.10	<i>Determinação de Atividade Antioxidante</i>	71
2.2.2.11	<i>Identificação e quantificação de compostos fenólicos e furânicos individuais</i>	73
2.2.2.12	<i>Análise sensorial</i>	75
2.2.2.13	<i>Análise estatística</i>	75
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
2.3.1	Testes preliminares com bagaço desidratado.....	76
2.3.2	Análises físico-químicas dos licores de maçã.....	77
2.3.3	Análises de fenóis totais, atividade antioxidante e compostos individuais.....	79
2.3.4	Análise de cor.....	87
2.3.5	Análise sensorial.....	91
2.4	CONCLUSÃO	95

CAPÍTULO 3. ESTUDO DA MATURAÇÃO DO LICOR DE MAÇÃ COM A PRESENÇA DE CHIPS DE MADEIRA DE DIFERENTES ORIGENS BOTANICAS 96

3.1	INTRODUÇÃO.....	97
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	98
3.2.1	Materiais e reagentes.....	98
3.2.2	Métodos.....	99
3.2.2.1	<i>Experimento com envelhecimento do licor de maçã</i>	99
3.2.2.2	<i>Análise de acidez total e pH</i>	100
3.2.2.3	<i>Análise do teor alcoólico</i>	101
3.2.2.4	<i>Análise de densidade</i>	101
3.2.2.5	<i>Análise de cor</i>	101
3.2.2.6	<i>Perfil de açúcares por CLAE</i>	101
3.2.2.7	<i>Determinação dos compostos fenólicos totais (FT)</i>	102
3.2.2.8	<i>Determinação de atividade antioxidante</i>	102

3.2.2.9	<i>Identificação e quantificação de compostos fenólicos e furânicos individuais.....</i>	104
3.2.2.10	<i>Análise sensorial.....</i>	105
3.2.2.11	<i>Análise estatística.....</i>	106
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	106
3.3.1	Análises físico-químicas dos licores de maçã.....	106
3.3.2	Análises de fenóis totais, atividade antioxidante e compostos individuais.....	107
3.3.3	Análise de cor.....	111
3.3.4	Análise sensorial.....	115
3.4	CONCLUSÃO.....	116
	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	117
	REFERÊNCIAS.....	118
	APÊNDICE A - QR CODE PARA ACESSAR FORMULÁRIO DA AVALIAÇÃO SENSORIAL DOS LICORES DE MAÇÃ	128
	APÊNDICE B - FORMULÁRIO PARA AVALIAÇÃO SENSORIAL DE LICOR DE MAÇÃ ELABORADO NO GOOGLE FORMS.....	130
	APÊNDICE C - QR CODE PARA ACESSAR FORMULÁRIO DA AVALIAÇÃO SENSORIAL DOS LICORES DE MAÇÃ	132
	APÊNDICE D - FORMULÁRIO PARA AVALIAÇÃO SENSORIAL DE LICOR DE MAÇÃ ELABORADO NO GOOGLE FORMS.....	134

INTRODUÇÃO

Desenvolver produtos inovadores sempre será um desafio para empresas de processamento de maçã. A busca por valorização na cadeia produtiva desta fruta inclui a utilização das frutas classificadas como descarte industrial como também do bagaço de maçã. Este subproduto resultante da industrialização do suco de maçã geralmente eliminado ou pouco utilizado, possui valor nutricional e funcional ainda pouco explorado.

O desenvolvimento de produtos a partir do processamento de frutas, contribui com a preservação de compostos bioativos com diferentes atividades biológicas, gerando produtos diferenciados com alto valor funcional e nutricional. O licor de frutas, com uma nova perspectiva de produto contendo apenas os açúcares da fruta através da adição de suco crioconcentrado, com baixos teores de etanol e envelhecimento em madeira, atende perfeitamente esta demanda.

Tradicionalmente o envelhecimento de bebidas alcoólicas ocorre em barris de madeira proporcionando várias reações químicas entre compostos da madeira e da bebida, contribuindo nas características de cor e aroma que são benéficas e valorizam o produto final. A maturação de bebidas ocorre em períodos muito longos de estocagem e a indústria já estuda mecanismos para acelerar esta etapa, como uso de *chips* de madeira ao invés de barris.

A tecnologia de ultrassom também vem sendo estudada como acelerador do processo de envelhecimento, mas com ação sobre a bebida, intensificando as reações químicas envolvidas durante o processo de maturação da bebida. Pesquisas com ação do ultrassom sobre a madeira ainda são escassas.

No mundo a madeira de carvalho é a mais empregada para a confecção de barris. As florestas da Europa e da América do norte são os principais fornecedores o que faz necessário a importação desta matéria-prima a altos custos. Com uma vasta flora nativa, pesquisadores brasileiros estudam potenciais madeiras alternativas para substituição ao carvalho, sem perder a qualidade e contribuir com identidade 100% nacional das bebidas alcoólicas envelhecidas.

Os objetivos deste trabalho são avaliar características físico-químicas, extração de compostos fenólicos e aspectos sensoriais a partir da utilização de bagaço imobilizado, uso de diferentes madeiras como também a aplicação de ultrassom como pré-tratamento de *chips* de madeira, na elaboração e envelhecimento do licor de maçã.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

- *Avaliar* o impacto da utilização do bagaço de maçã imobilizado, assim como de chips de madeiras de diferentes origens botânicas tratadas com dispositivo ultrassônico na qualidade de licores envelhecidos de maçã.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Cap 2

- *Avaliar* a aptidão do bagaço de maçã desidratado na formulação de licor de maçã envelhecido;
- *Avaliar* o impacto da aplicação do dispositivo ultrassônico no pré-tratamento dos *chips* de carvalho;
- *Avaliar* a composição fenólica total e atividade antioxidante dos diferentes licores de maçãs envelhecidos, obtidos a partir de diferentes formulações;
- *Identificar e quantificar* o perfil fenólico proveniente da maçã e provenientes da madeira nos diferentes licores de maçã, obtidos a partir de diferentes formulações;
- *Analisar* penalidades e aceitação sensorial dos licores de maçã, elaborados com as diferentes formulações.

Cap 3

- *Avaliar* a contribuição físico-química, fenólica e sensorial de diferentes madeiras (carvalho, castanheira e jequitibá) no envelhecimento de licor de maçã;
- *Monitorar* o processo de envelhecimento do licor de maçã, através da determinação de cor, fenóis totais, atividade antioxidante e parâmetros físico-químicos;
- *Identificar e quantificar* o perfil fenólico proveniente da maçã e provenientes das diferentes madeiras nos licores de maçã envelhecidos;
- *Analisar* a percepção de diferenças e aceitação sensorial dos licores de maçã envelhecidos com diferentes madeiras.

CAPÍTULO 1. REVISÃO DA LITERATURA

1.1 MAÇÃ

A maçã (*Malus domestica* Borkh) tem sido considerada uma das frutas mais consumidas no mundo, devido à sua ampla disponibilidade geográfica e sazonal. Além disso, os consumidores de maçãs abrangem uma ampla faixa etária, que as consomem sob várias formas, como purê de maçã, suco de maçã, frutas frescas, desidratadas e geléias (Pollini *et al.*, 2021).

A maçã representa uma importante fonte de antioxidantes, muito eficaz no controle preventivo aos radicais livres, que causam danos oxidativos a várias moléculas no organismo humano, dando origem a muitas doenças degenerativas como câncer, doenças cardíacas, arteriosclerose, diabetes e obesidade (Feng *et al.*, 2021). A maçã tem alto valor nutricional, com presença de compostos fenólicos, vitaminas B e C, cálcio, fósforo e fibra, recomenda-se incluir a maçã na dieta diária, inclusive que se consuma com a casca, quando ingerida de forma fresca (Bogdanescu *et al.*, 2017; Zardo *et al.*, 2013).

Além do consumo *in natura* que é possível durante o ano inteiro, a maçã também pode ser utilizada como matéria-prima para suco (integral, clarificado, gaseificado, refrigerado e crioconcentrado), néctar, purê, marmeladas, na formulação de *smoothies*, frutas desidratadas e estruturadas (Nogueira *et al.*, 2019). Outros produtos também podem ser elaborados como doces, geleias, compotas e vinagre. O fermentado alcoólico de maçã, além do consumo direto, constitui a base para a elaboração da sidra, bebida frisanse e para a produção de destilados envelhecidos (Bogdanescu *et al.*, 2017; SEBRAE, 2018).

1.1.1 Produção da Maçã

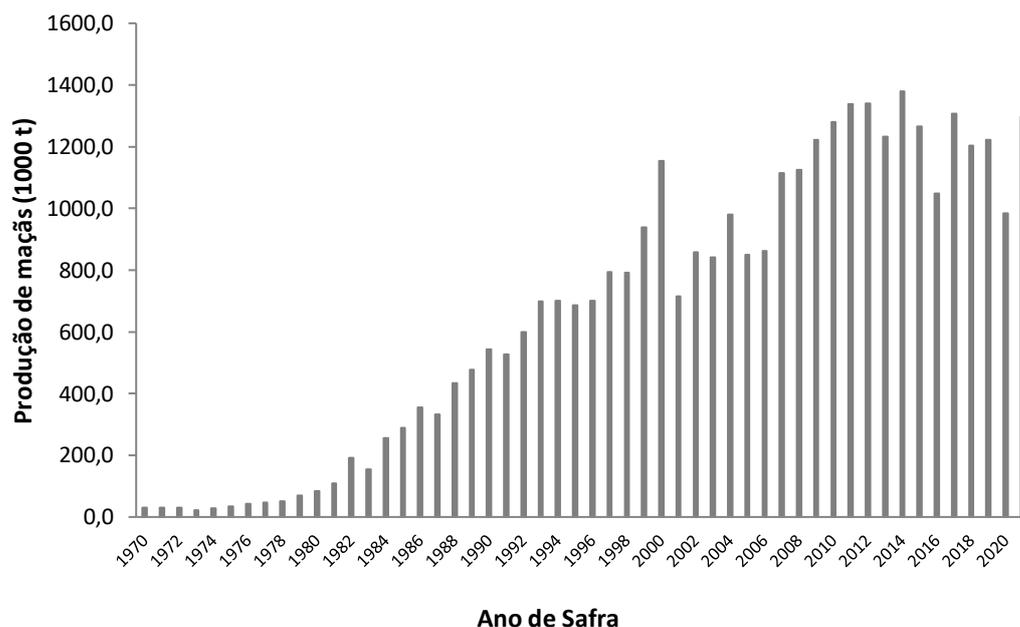
A maçã possui mais de 2,5 mil espécies existentes, sendo uma das frutas mais conhecida e consumida no mundo. Em 2021, a produção mundial atingiu 93 milhões de toneladas, sendo a China seu maior produtor com 49,4% da produção, seguido pela Turquia com 4,5 milhões t. Neste ano, o Brasil ocupou a 11ª posição com 1,3 milhões t (FAO, 2023).

A região sul do Brasil contribui com 98% da produção nacional, onde as condições de clima e altitude são mais favoráveis ao desenvolvimento da cultura, com predominância das cultivares Gala e Fuji, com 95% da área plantada (IBGE, 2017; ABPM, 2018). A maçã produz anualmente, e a safra vai de meados de janeiro, nas cultivares mais precoces, até final de abril, nas mais tardias.

O fruto da macieira tem ocupado, no País, a quarta posição no *ranking* de frutas mais consumidas. O mercado tem faturado, desde o plantio até a comercialização dos frutos, cerca de R\$ 7,5 bilhões ao ano. A produtividade da cultura alcançou 39.461 kg/ha no ano de 2021. Os principais destinos da fruta nacional para exportação são Rússia (31%), Bangladesh (29%) e Índia (11%). O produto brasileiro está cada vez mais adequado às exigências de qualidade e sustentabilidade do mercado exterior. A comercialização de maçã para o exterior tem movimentado cerca de US\$ 42 milhões por ano, segundo a Associação Brasileira de Produtores de Maçã -ABPM (Monteiro *et al.*, 2023).

A partir da década de 70, a pomicultura brasileira ganhou incentivos políticos de pesquisa e tecnologia e obteve crescimento significativo, conforme Figura 1.1 (Woziacki; Nogueira, 2018).

Figura 1.1. Evolução da produção nacional de maçã no período de 1970 a 2021.



Fonte: FAO, (2023)

O destino da produção segue entre 70% para consumo *in natura*, 20% para industrialização, principalmente bebidas, e 10% são descartadas. Frutas que apresentam defeitos físicos, danificadas e com alta incidência de defeitos fitopatológicos são classificadas como descarte industrial e conduzidas ao beneficiamento (Woziacki; Nogueira, 2018).

Embora a produção global de maçã continue a crescer, a parcela de seu consumo é relativamente estável. As maçãs usadas para consumo *in natura* representam 70% a 75%,

enquanto o restante (25% a 30%) da produção total é processado em vários outros produtos de valor agregado, incluindo suco, vinho, geleias e produtos secos. No entanto, o suco de maçã ainda é o produto de maçã mais demandado, respondendo por 65% da quantidade total de maçã processada. Geralmente, quase 75% do peso fresco da maçã pode ser extraída na forma de suco e as sobras são coletadas como resíduo alimentar, o chamado bagaço (Lyu *et al.*, 2020).

1.1.2 Compostos fenólicos da maçã

Uma das frutas mais consumidas no mundo, a maçã (*Malus domestica* Borkh.) apresenta alto teor de compostos fenólicos e têm muitos efeitos benéficos na saúde humana. A composição e teor de compostos fenólicos em maçãs naturais difere de acordo com os tipos de tecidos e variedades de cultivares. A biodisponibilidade de compostos fenólicos derivados da maçã, dependendo da absorção e metabolismo de compostos fenólicos durante a digestão, é o determinante chave de seus efeitos biológicos positivos (Feng *et al.*, 2021).

Os polifenóis da maçã são metabólitos secundários amplamente comuns de plantas e frutas, desempenham um papel importante nas características sensoriais da fruta (Du *et al.*, 2019), como também contribuem para algumas características de qualidade em bebidas de maçã (suco e sidra) como aparência (cor e intensidade de escurecimento) e sabor (amargo e adstringência) (Alvarez *et al.*, 2017).

As principais classes de compostos fenólicos encontrados em maçãs são os ácidos fenólicos e os flavonóides. No Quadro 1.1 pode ser observada uma visão geral das classes, as subclasses e os principais compostos que mais são identificados (Alvarez *et al.*, 2017; Silva *et al.*, 2021).

Os flavonoides são os mais estudados devido à contribuição de atividade antioxidante benéfica a saúde por apresentar elevado poder redutor (Tsao e Yang, 2003). Entre as oito subclasses de flavonóides, as maçãs contêm principalmente quatro subclasses: flavonóis (71–90%), flavonóis-3-ols (1–11%), antocianinas (1–3%) e chalconas/dihidrochalconas (2–6%). Os flavonóis mais abundantes encontrados nas maçãs são os glicosídeos de quercetina (com quercetina 3-glicosídeo), enquanto catequinas, epicatequinas e procianidina B2 são os principais compostos pertencentes aos flavan-3-óis (estão presentes principalmente na casca e polpa da maçã). O terceiro subgrupo “antocianinas” inclui a cianidina 3-galactosídeo, que é mais abundante na casca da maçã vermelha, pois é responsável pela cor vermelha. Exemplos de compostos fenólicos pertencentes às dihidrochalconas são a floridzina e a floretin. Esses compostos são mais abundantes nas sementes e no bagaço de maçã e encontrados

principalmente nas formas conjugadas (ligadas ao teor de açúcar da fruta, como glicose e xiloglucano) (Asma *et al.*, 2023).

Quadro 1.1. Principais compostos fenólicos encontrados na maçã

Classes	Subclasses	Principais Compostos representantes
Ácidos Fenólicos	Ácidos hidroxicinâmicos	Ácido Clorogênico (ácido 5-p-caffeoilquínico) Ácido p-cumárico Ácido cafeico Ácido ferúlico
	Ácidos hidroxibenzóicos	Ácido siríngico Ácido vanílico Ácido ascórbico
Flavonóides	Flavan-3-óis	Monoméricos – Epicatequina e Catequina Oligoméricos – Procianidinas
	Antocianinas	Cianidina – forma glicosilada
	Flavonóis	Quercetina – formas glicosiladas
	Dihidrochalconas	Floretin 2-xiloglucosídeo Floridzina

Fonte: Zielinski *et al.* (2014); Kalinowska *et al.* (2014); Alvarez *et al.* (2017); Silva *et al.* (2021).

A distribuição dos compostos fenólicos nas partes da fruta contribui com capacidades antioxidantes diversas. A concentração de compostos fenólicos em maçãs não é constante; além disso, composição e distribuição de compostos fenólicos nas maçãs são significativamente influenciadas pelas variedades, maturidade, condições de armazenamento e fatores ambientais. O conteúdo fenólico total na casca da maçã é 1,5 a 9,2 vezes maior que a polpa. Geralmente, as quantidades da maioria dos compostos fenólicos individuais são mais baixas na polpa, exceto para o ácido clorogênico (Feng *et al.*, 2021). O consumo de polpa de maçã pode fornecer 48-78% da capacidade antioxidante; entretanto, se a casca for ingerida, pode aumentar para 79-89% (Zardo *et al.*, 2013).

Essas diferenças de perfil fenólico contribuem em aspectos sensoriais essenciais na definição dos padrões de qualidade de produtos derivados da maçã, como sucos, fermentados e sidras (Zielinski *et al.*, 2014; Karaman *et al.*, 2013; Boyer; Liu, 2004).

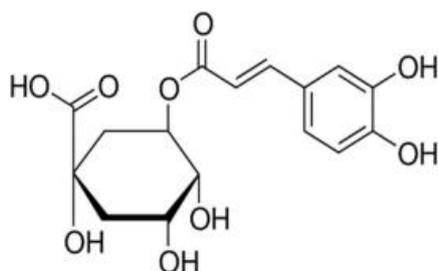
O processamento de alimentos normalmente induz a liberação e degradação de fenólicos de maçã, que podem tornar positivo ou negativo impactos na bioacessibilidade de compostos fenólicos, e os efeitos são dependentes do tratamento envolvido em processamento. Além disso,

o processamento muitas vezes altera a estrutura física natural dos alimentos, alterando assim a liberação e absorção de compostos fenólicos no intestino delgado (Feng *et al.*, 2021).

Utilizar prensagem a frio ou extração a frio é uma opção de tecnologia durante o processamento de concentrados de suco de maçã, que tem considerável impacto na qualidade do produto. O esmagamento ocorre em baixa temperatura sem pré-aquecimento, e auxilia na prevenção de danos oxidativos nos componentes antioxidantes da maçã. A prensagem a frio pode reduzir a atividade da enzima polifenoloxidase, e como consequência reduzir o escurecimento oxidativo, e assim conseguir manter a cor original em purê de maçã (Du *et al.*, 2019).

O ácido clorogênico (Figura 1.2) é um composto fenólico muito frequente no reino vegetal, funcionando como um intermediário na biossíntese da lignina. É um éster de ácido cafeico e ácido quínico. Vários efeitos bioativos foram atribuídos ao ácido clorogênico em pesquisa científica, como antioxidante, eliminador de radicais livres, atividade antibacteriana, antidiabética e neuroprotetora, anti-hipertensivas e anti-obesidade (Taborsky *et al.*, 2021, Castillo-Fraire *et al.*, 2019).

Figura 1.2. Estrutura molecular do ácido clorogênico (ácido 5-p-cafeoilquínico)



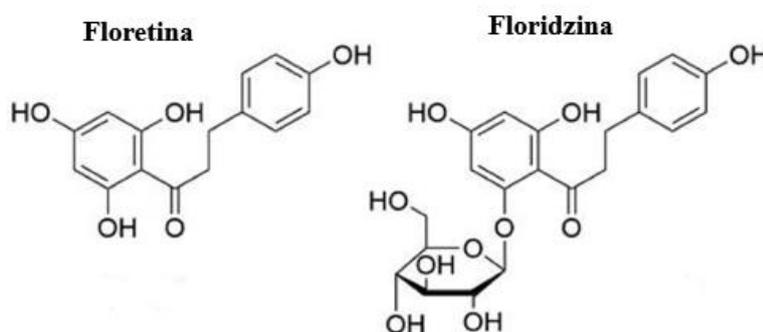
Fonte: Taborsky *et al.*, (2021)

O ácido 5-p-cafeoilquínico é o principal ácido hidroxicinâmico da maçã e o substrato preferencial da polifenoloxidase (PPO) presente nesta fruta, contribuindo para formação de pigmentos marrons (melanoidinas) em maçãs (Alberti *et al.*, 2014). A sua distribuição na fruta ocorre de forma desigual entre casca (3,9-18,1 mg/100g, b.s.), polpa (1,4-10,8 mg/100g, b.s.) e sementes (15,7-32,9 mg/100g, b.s.), onde b.s.= base seca (Feng *et al.*, 2021). Dependendo da variedade da maçã, a concentração de ácido clorogênico pode variar de 200 a 1000 mg/L, em sucos (Castillo-Fraire *et al.*, 2019)

A floridzina (floreína-2'- β -d-glucopiranosídeo), um glicosídeo vegetal pertencente à classe dos dihidrochalconas, representa um dos compostos bioativos mais significativos que

ocorrem nas macieiras. A floridzina é um glicosídeo da floretina, uma família de flavonoides bicíclicos e um derivado de monossacarídeo, que por sua vez é um subgrupo na via de síntese diversa de fenilpropanóides em plantas. Nas últimas duas décadas, especialmente, a floridzina (às vezes chamada de florizina) e sua aglicona floretina (Figura 1.3) foram muitas vezes referidas por seus efeitos benéficos para a saúde humana e várias atividades biológicas estudadas em animais

Figura 1.3. Estrutura molecular da Floretina e Floridzina



Fonte: Taborsky *et al.*, (2021)

A distribuição de floridzina em maçãs depende fortemente da variedade de maçã e também do tipo de tecido da fruta. Grandes diferenças foram encontradas na casca, polpa e miolo (sementes), onde a maior concentração foi encontrada, em segundo lugar na casca. Um experimento foi realizado em purês, geleias e sucos para verificar a presença de floridzina e sua estabilidade devido aos processamentos aplicados. O composto se mostrou relativamente estável e pode ser considerado um marcador adequado para detectar a presença de maçãs em produtos à base de frutas (Hrubá *et al.*, 2021).

A floridzina e sua aglicona floretina apresentam capacidade significativa de reduzir os níveis de glicose no sangue. Conseguem agir como inibidores do cotransportador de glicose e sódio e podem ser utilizados no tratamento de diabetes, obesidade e hiperglicemia de estresse. A floridzina e seus análogos pode ser empregada como um intensificador de penetração de drogas administradas devido à sua capacidade de se ligar a membranas biológicas e aumentar sua fluidez. Apresentam fortes atividades antioxidantes, antimicrobianas e anti-inflamatórias, incluindo proteção significativa contra doenças cardiovasculares e hepáticas. Outro efeito importante da floridzina é sua associação com efeitos protetores contra o crescimento tumoral,

desencadeando a morte celular em células malignas por mecanismos diretos ou indiretos (Taborsky *et al.*, 2021).

Zielinska *et al.* (2019) demonstraram *in vitro*, que a floridzina e a floretina, melhoraram a qualidade da resposta anti-inflamatória no intestino, modulando alguns mecanismos bioquímicos envolvidos, principalmente inibindo a síntese de moléculas importantes responsáveis nos processos inflamatórios.

No Quadro 1.2 mostra lista com importantes benefícios já identificados e elucidados em algumas pesquisas.

Quadro 1.2. Lista com principais benefícios da floridzina

Atividades fisiológicas	Efeitos farmacológicos
Antiobesidade	Anti hiperglicêmico
Anti-idade	Anti hipertensão
Cardioprotetiva	Anti microbial
Neuroprotetiva	Anti tumor
Hepatoprotetiva	Anti inflamatório
Efeito hipolipidêmico	Anti diabético
Imunomodulatório	

Fonte: Zielinska *et al.*, 2019; Taborsky, *et al.*, 2021; Tian *et al.*, 2021.

1.1.3 Suco de maçã

As cultivares Gala e Fuji, que são as principais produzidas no Brasil, apresentam uma aptidão tecnológica não muito favorável para o desenvolvimento de sucos e bebidas alcoólicas, porque o conteúdo de ácidos orgânicos e compostos fenólicos, principais responsáveis pelo “corpo” da bebida, não são expressivos. Uma alternativa para este impasse tecnológico é realizar misturas proporcionais com suco de cultivares polinizadoras. Alguns países da Europa, já cultivam variedades específicas para a produção de bebidas (Wosiacki; Nogueira, 2018).

O aspecto sensorial e a composição de sucos de maçã são mais afetados pela varietal da fruta do que pelo estágio da maturação. Entretanto, quanto maior a maturação maior a doçura e a intensidade de aromas e menor o teor de acidez (Alberti *et al.*, 2016).

Na safra nacional de 2018/2019, entre 20-25% do volume total produzido de maçã foi destinada à produção de suco, com um aumento de 15% na participação do mercado interno, em paralelo à crescente demanda por produtos mais saudáveis (ABPM, 2019).

O processamento do suco de maçã começa com a seleção e lavagem da matéria-prima. Na sequência, as frutas são submetidas a moagem, para diminuição do tamanho da matéria-prima. Essa matéria-prima é prensada para extração de suco bruto ou integral. Para a produção de sucos clarificados, é realizado tratamento enzimático sobre as substâncias pécicas, responsáveis pela turvação dos sucos e da presença de depósitos, comprometendo a transparência da bebida. O suco clarificado ainda pode passar por etapa de filtração e de pasteurização, neste momento, o suco está pronto para envase e para ser comercializado (Lazzarotto *et al.*, 2016).

O processamento de maçãs afeta o conteúdo de compostos fenólicos. O suco de maçã obtido de maçãs por trituração seguido de prensagem permanece com 10% da atividade antioxidante de maçãs frescas, e com 3% após tratamento enzimático. Depois da adição da enzima o suco apresentava 31% menos floridzina, 44% menos ácido clorogênico e 58% menos catequina (Boyer e Liu, 2004). Cerca de 42 a 58% dos compostos fenólicos são retidos no bagaço de maçã e dentre aqueles compostos fenólicos que são extraídos para o suco, aproximadamente de 20 a 60% são oxidados pela polifenoloxidase (PPO) (Zardo *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2019).

Os principais polifenóis no suco de maçã são ácido clorogênico, ácido cafeico, ácido p-cumárico, ácido ferúlico, catequina, epicatequina, procianidinas (B1, B2, trímero C1), rutina e floridzina (Du *et al.*, 2019).

A maioria dos compostos fenólicos são encontrados na polpa da maçã, durante a etapa de filtração ocorre remoção de polpa que ficou suspensa no suco, reduzindo significativamente o conteúdo polifenólico no produto final do suco. Alguns sucos não são clarificados (*clarified*) e são comercializados como suco de maçã bruto (*cloudy*). Alguns estudos relatam a redução em até 1/3 do conteúdo total de fenóis em sucos clarificados em comparação com os sucos integrais (Candrawinata *et al.*, 2013).

1.1.4 Bagaço de maçã

O bagaço de maçã é o principal subproduto obtido durante o processamento do suco de maçã, compreendendo de 20 a 30% do peso inicial da maçã. É constituído por compostos de casca e polpa (95%), sementes (2% a 4%) e caules (1%) e contém aproximadamente 84,7% de carboidratos, 5,6% de amido, e 54,2% açúcar total. A composição nutricional do bagaço de maçã difere de acordo com a variedade de fruta e dos processos de extração de suco aplicados.

Além dos valores citados anteriormente, este resíduo ainda apresenta alto teor de umidade, proteínas, vitaminas, além de ser uma fonte natural de substâncias pécticas (Guiné *et al.*, 2021).

Outros dados interessantes sobre a composição do bagaço incluem sobre os açúcares insolúveis, celulose (127,9 g / kg, b.s.), hemicelulose (7,2 a 43,6 g / kg, b.s.) e lignina (15,3 a 23,5g / kg, b.s.), onde b.s. = base seca. Alguns minerais também foram determinados no bagaço de maçã, como o P (0,07% a 0,076%), Ca (0,06% a 0,1%), Mg (0,02% a 0,36%) e Fe (31,8 a 38,3 mg / kg, b.s.) e também uma alta proporção de polifenóis (31% a 51%), principalmente ésteres de cinamato, dihidrochalconas e flavonóis (Lyu *et al.*, 2020).

Pollini *et al.* (2021) pesquisaram diferentes técnicas de extração não convencionais e diferentes solventes para extração de compostos fenólicos em bagaço fresco de *Red delicious*. O maior valor de fenóis totais ($1062,92 \pm 59,80 \mu\text{g GAE/g}$ bagaço de maçã fresca) foi obtido aplicando ultrassom em extração realizada com EtOH:H₂O (50:50, v/v).

No Brasil, são produzidas milhares de toneladas de bagaço de maçã todo ano. Sua utilização é, no entanto, limitada devido ao baixo teor de vitaminas e teor de proteína, o que significa baixo valor nutricional. O principal destino é o solo, como adubo orgânico, ou como ração animal ou forragem. Estas formas de descarte podem causar sérios danos à saúde dos animais e ao meio ambiente. O dano ambiental é devido principalmente à alta acidez e a alta demanda por oxigênio. Além disso, a ingestão animal de alto teor de açúcar livre leva à fermentação no rúmen resultando em alcoolemia, que intoxica os animais (Madrera; Bedriñana; Valles, 2015; Vendruscolo *et al.*, 2008).

O bagaço de maçã é um subproduto industrial subutilizado, considerando o alto teor de compostos fenólicos. A maioria desses compostos são encontrados na maçã em suas cascas, portanto em maior concentração no bagaço do que nas frutas inteiras. Os principais compostos fenólicos no bagaço de maçã (flavonoides, ácidos hidroxicinâmicos ou di-hidrochalconas) estão associados a atividades de promoção da saúde, principalmente com base em suas propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias e antimicrobianas. Esses compostos podem ter diferentes propriedades alimentícias e/ou farmacêuticas com aplicações no desenvolvimento de novas formulações (Barreira *et al.*, 2019).

O bagaço de maçã também apresenta alto potencial para ser explorado como fonte inovadora e competitiva de cosméticos, com aplicação no desenvolvimento de novas formulações. Diferentes metodologias de extração devem ser testadas a fim de otimizar o rendimento e a qualidade de bioativos ou compostos funcionais presentes no bagaço de maçã. A manutenção da bioatividade de extratos/compostos isolados pode ser obtida utilizando

técnicas de estabilização química (liofilização e *spray-dryer*) para que possam ser incluídos em formulações dérmicas (Barreira *et al.*, 2019).

Um desses compostos bioativos que tem sido cada vez mais estudado é o ácido ursólico, que tem chamado a atenção devido ao seu potencial terapêutico. O ácido ursólico é um triterpeno pentacíclico encontrado também em diversas plantas tradicionais, e tem demonstrado propriedades funcionais como antibacteriana, antiprotozoária, anti-inflamatória e antitumoral (Cargnin; Gnoatto, 2017).

O bagaço de maçã pode ser utilizado como matéria-prima em outros produtos alimentícios, como por exemplo aguardente de bagaço de maçã, como fonte de extração de pectina, fibras comestíveis e antioxidantes, sintetizar enzimas pectinolíticas ou para produzir compostos aromáticos naturais por fermentação (Guiné *et al.*, 2021).

A composição do bagaço de maçã com alto teor de umidade torna este subproduto muito suscetível a deterioração microbiana como também a oxidação de polifenóis. O escurecimento enzimático dos compostos fenólicos presentes no bagaço de maçã ocorre pela ação da polifenoloxidase juntamente com a peroxidase, podendo afetar o sabor e conteúdo de nutrientes e alterar a qualidade visual deste subproduto. Uma forma de amenizar esta deterioração, é secar o bagaço de maçã imediatamente após a obtenção (Antonic *et al.*, 2020).

O bagaço de maçã e seu extrato aquoso apresentam grande potencial para uso como substrato em processos biotecnológicos. As aplicações biotecnológicas do bagaço de maçã são interessantes não só do ponto de vista do substrato de baixo custo, mas também na resolução de problemas relacionados ao descarte do bagaço, fonte de poluição que vem ganhando muita atenção nas regiões produtoras de maçã (Vendruscolo *et al.*, 2008).

A recuperação de compostos fenólicos retidos no bagaço de maçã pode agregar valor à cadeia produtiva da maçã, valorizando os resíduos e contribuindo com uma produção sustentável nas indústrias de alimentos e bebidas. Benvenuti *et al.* (2019) realizaram experimentos com extração sólido-líquido e prepararam uma concentração de fenol e aplicaram 77 e 130 mg / L dele na produção de sidra. Os resultados mostraram que a atividade antioxidante das sidras aumentou em 1,6- e 2,8 vezes, respectivamente.

Bortolini *et al.* (2020) realizaram a adição de bagaço de maçã desidratado imobilizado (47,3 g/L) durante a fermentação da sidra. Mostrou ser uma alternativa viável e que resultou na recuperação de compostos fenólicos do bagaço, melhorando a composição fenólica e parâmetros sensoriais da sidra e com acréscimo da atividade antioxidante em 54,9%.

Além do aproveitamento na indústria de bebidas, o bagaço de maçã pode ser aplicado diretamente ou após processamento mínimo como ingrediente funcional. Por exemplo, em pães e produtos de panificação para melhorar o teor de fibra alimentar, em produtos extrusados para melhorar valor nutricional como também como substrato no cultivo de cogumelos comestíveis (Lyu *et al.*, 2020).

Um estudo abordou a valorização do bagaço de maçã na produção de bioenergia, utilizando a tecnologia de digestão anaeróbia a seco em modo semi-contínuo. A bioenergia recuperada poderia suprir 19,18% de eletricidade e 11,15% de calor do reator anaeróbio utilizado no processo de biorrefinaria anaeróbia projetada. A digestão anaeróbia pode ser uma abordagem promissora para o manejo do bagaço de maçã, diminuindo as emissões de gases de efeito estufa e contribuindo para a transição da economia circular da indústria de processamento de maçã (Ampese *et al.*, 2022).

1.2 LICOR

1.2.1 Histórico

Na Idade Média, o preparo de tinturas, tônicos e antissépticos para fins medicinais, eram obtidos a partir do contato do álcool com ervas e vegetais. Relatos históricos, no final do século XV retratam a adição de açúcar a estes extratos proporcionando uma bebida reconfortante e requintada, apreciada por pessoas de classes nobres. Naquele momento, as misturas e extratos obtidos da infusão de álcool e ervas, passaram de remédios a bebidas da moda (Lima, 2016).

O nome licor tem origem nas palavras em Latim *liquefacere e liquore*, que significam dissolvido e líquido, respectivamente (Sliwinska *et al.*, 2015). Licores e tinturas são usados na medicina popular há muitos anos. Hoje sabe-se que os efeitos terapêuticos dos licores estão associados à presença de compostos fenólicos, que são componentes valiosos da dieta (Sokol-Letowska *et al.*, 2018).

1.2.2 Mercado mundial e brasileiro

A classificação mais usual no mercado internacional dos produtos que compõem a indústria de bebidas alcoólicas divide-os em: Cervejas, Destilados (uísque, vodca, gin, tequila e aguardente), Vinhos, Sidras e *Ready-to-drink* - RDTs (bebidas que constituem uma mistura

de um destilado, um vinho ou malte com uma bebida não alcoólica, servidas pré-misturadas e prontas para beber). Os licores se enquadram como RDT's (Viana, 2023).

No Brasil, entre as diferentes categorias de bebidas, apenas os RDTs e as sidras terão crescimentos médios anuais significativos no período 2020-2024, respectivamente 7,8% e 3,6% de crescimento, enquanto as demais categorias crescerão em um ritmo semelhante ao agregado das bebidas alcoólicas (Viana, 2021).

Há uma tendência entre consumidores de bebidas alcoólicas de preferir produtos *premium* que contenham ingredientes simples e de qualidade derivados de fontes orgânicas e naturais. Este fator suporta o mercado crescente de *Ready-to-drink* (RTD). Prevê-se que o tamanho do mercado global de bebidas prontas para beber cresça de US\$ 749,17 bilhões em 2023 para US\$ 1.155,14 bilhões em 2030, com um crescimento médio anual de 6,38% (READY, 2023).

1.2.3 Definição, legislação e classificação

Licor é uma bebida alcoólica, que se caracteriza pela elevada proporção de açúcar misturada com álcool e com compostos aromáticos extraídos de frutas, raízes, sementes, sucos de frutas, ervas aromáticas, flores, cascas de frutas ou de plantas, bem como produtos de origem animal como creme de leite ou leite condensado. Além disso, óleos essenciais e aromas naturais e sintéticos também são usados (Sliwinska *et al.*, 2015).

São bebidas fáceis de serem consumidas, extremamente agradáveis e muito saborosas, com propriedades digestivas, estimulantes e reparadoras. Podem ser servidas como aperitivo, antes das refeições para estimular o apetite, ou ainda como digestivo, quando consumido após (Penha, 2006).

No Brasil, o tema é regulado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), com o Decreto Nº 6.871, de 4 de Junho de 2009, define o licor como uma:

“bebida com graduação alcoólica de 15 a 54% (v/v), a 20°C, e um percentual de açúcar superior a 30 g/L, elaborado com álcool etílico potável de origem agrícola, ou destilado alcoólico simples de origem agrícola, ou bebidas alcoólicas adicionadas de extrato ou substâncias de origem vegetal ou animal, substâncias aromatizantes, saborizantes, corantes e outros aditivos permitidos por lei” (BRASIL, 2009).

A mesma legislação também estabelece a denominação recebida pelo licor de acordo com a quantidade de açúcar na composição. Licor seco que contém entre 30 a 100 gramas de açúcares por litro; Licor fino ou doce que contém entre 100 a 300 g/L; Licor creme que contém mais de 350 g/L; Licor escarchado ou cristalizado é a bebida saturada de açúcares parcialmente cristalizados (BRASIL, 2009).

Há várias formas de classificar e de denominar os licores, porque diversos processos de obtenção são conhecidos assim como as diversas matérias-primas empregadas. As classificações mais encontradas levam em consideração a origem de obtenção, natural ou artificial, a maneira de obter, o teor de álcool e açúcar, como comuns, finos e superfinos (Lima, 2016).

Diferentes métodos como destilação, maceração, infusão, percolação ou mistura com o óleo essencial podem ser empregados na elaboração de um licor. O objetivo destes métodos é conferir aromas em uma base hidroalcoólica (álcool etílico ou destilado de origem agrícola) e obter o produto final. Cada um desses métodos confere características diferentes na bebida final (Rodríguez-Solana *et al.*, 2021).

Uma das técnicas mais utilizadas é a maceração. Esta técnica consiste em uma extração sólido-líquido a temperatura ambiente, preservando os compostos termolábeis. Os sólidos ficam imersos no líquido por um longo período tempo, ocorrendo difusão e osmose. Essa técnica é muito utilizada por produtores artesanais porque são necessários simples procedimentos nas etapas de obtenção do licor (Pagliarini *et al.*, 2023).

1.2.4 Licor de frutas

Licor de frutas é uma bebida alcoólica elaborada por processos simples, como simples mistura ou maceração, sem processo fermentativo, entre uma fonte alcoólica (álcool de cereais ou destilado), uma fonte aromática (frutas) e um edulcorante (xarope de açúcar ou mel) (Sokoł-Łętowska *et al.*, 2018; Jesus Filho *et al.* 2018, Penha, 2006).

A produção de licores de fruta é uma alternativa para o aproveitamento dessas matérias-primas, visando a diversificação e agregar valor aos produtos. A produção local aumenta a renda das famílias, aumenta o consumo e a competitividade dos licores não industrializados e apoia a implantação e consolidação de algumas indústrias (Leonarski *et al.*, 2020).

Bebidas elaboradas com frutas apresentam em sua composição final, compostos fenólicos provenientes das mesmas e conseqüentemente poder antioxidante benéfico a saúde,

quando o consumo não ultrapassar os limites recomendado pela Organização Mundial da Saúde (Letowska *et al.*, 2014).

Licores de frutas de maneira geral apresentam sabor e aromas agradáveis e a presença de compostos fenólicos pode ajudar a reduzir a atividade pró-oxidante do álcool. Licores elaborados com frutas e que apresentem sabores reconhecidos tendem a despertar maior interesse do consumidor (Pagliarini *et al.*, 2023).

A etapa de maceração alcoólica, durante a produção de licor, demanda maior atenção devido ao fato que neste momento ocorre a extração de cor, aromas e sabores provenientes da fruta e que vão contribuir com a qualidade final da bebida (Paz *et al.*, 2014). Cuidados durante o processo de elaboração do licor são fundamentais para preservar as características de cor, aroma e sabor, que são atributos que o consumidor irá associar à fruta com a qual foi preparado (Penha, 2006).

A qualidade da fonte alcoólica contribui diretamente na qualidade final do produto, deve ser neutro, de maneira a não interferir no gosto, aroma ou cor do licor. O álcool de cereais é o mais recomendado, porque é refinado e sem odor, o que permite realçar o aroma e sabor da fruta (EMATER, 2018).

1.2.5 Licor de Maçã

O licor de maçã envelhecido em tonéis de madeira agrega valor à matéria-prima e é considerado um produto nobre da agroindústria da maçã. O processo de fabricação do licor base é relativamente simples; no entanto, é necessário um período mínimo de 14 meses para maturação em barris de madeira (Millet *et al.*, 2019).

No noroeste da França, o licor de maçã é um aperitivo tradicional e produzido sob denominação de origem como “*Pommeau*”. Três produtos receberam títulos com Denominação de Origem Controlada (*Appellation d’Origine Contrôlée - AOC*) pelo governo francês: “*AOC Pommeau de normandie*”, “*AOC Pommeau de Bretagne*” e “*AOC Pommeau du Maine.*” O *Pommeau de normandie* é o mais renomado e foi o primeiro a ser rotulado em 1991. O *pommeau* é elaborado a partir da mistura de suco bruto de maçã ou clarificado e Calvados que consiste em um destilado de sidra de maçã, em proporções de aproximadamente 2:1, respectivamente. Posteriormente, essa mistura é armazenada em barris de madeira e dependo do produtor, varia o tempo de envelhecimento de 14 a 21 meses. O licor de maçã, tradicionalmente conhecido como *Pommeau de normandie*, possui legislação específica por se tratar de produto com denominação de origem. Estabelece desde percentual de variedades de maçã

para elaboração do mosto até padrões para o produto final. O decreto estabelece um mínimo de 80 g/L de açúcar, entre 16 e 18% álcool e 14 meses de envelhecimento (Légifrance, 2009).

1.3 ENVELHECIMENTO DE BEBIDAS ALCOÓLICAS

O envelhecimento é uma fase importante na produção de muitas bebidas destiladas diferentes, como rum, uísque ou conhaque. Durante o processo de envelhecimento, os destilados alcoólicos extraem compostos da madeira, que são característicos do produto final desejado. Muitos compostos que são extraídos pelos destilados da madeira em processos de envelhecimento (como ésteres voláteis, ácidos orgânicos e fenóis) (Delgado-González *et al.*, 2022).

A etapa de envelhecimento é uma das que mais onera o produto, mas também a que mais agrega qualidade aos destilados. Vários tipos de bebidas destiladas amadurecem em barris de carvalho, principalmente uísques e aguardentes, mas também muitos runs e licores. Originalmente, o uso de barris de madeira servia apenas como meio de armazenamento e transporte, mas observaram que o tempo de permanência do líquido dentro do barril de carvalho era fundamental para alteração do gosto e aroma da bebida até ser consumido (Mosedale; Puech, 1998).

O processo de maturação de destilados jovens é baseado na troca de compostos presentes na madeira e entre a bebida. Existem vários fenômenos físico-químicos em que os componentes da bebida e a madeira estão envolvidos. A maioria deles são processos de extração, mas outras reações químicas ocorrem, como oxidação, esterificação, hidrólise, etanólise, reações de Maillard, polimerização e reações de policondensação. Existem também fenômenos físicos, como a evaporação ou a transpiração das moléculas de água para o exterior através da madeira, que ocorrem também durante o processo de envelhecimento. Todos eles dependem de muitas variáveis, desde a composição da madeira, condições atmosféricas até o teor alcoólico da bebida (Guerreiro-Chanivet *et al.*, 2020).

Essas extrações são subdivididas em dois tipos de processos: primeiro os compostos fenólicos que estão na superfície da madeira são imediatamente removidos pela bebida alcoólica; e segundo os compostos fenólicos que estão dentro da madeira são extraídos em um processo mais lento. Neste processo mais lento, o álcool permeabiliza a madeira através de seus poros; depois os compostos fenólicos se movem de dentro da madeira para a superfície do poro; e, finalmente, o álcool solubiliza esses compostos fenólicos (Psarra; Gortzi; Makris, 2015).

Os fenômenos físico-químicos do processo de envelhecimento em uma bebida alcoólica ocorrem por vias aditivas e subtrativas. As vias aditivas correspondem a decomposição das macromoléculas da madeira, extração de constituintes minoritários e oxidação de compostos. As vias subtrativas caracterizam-se pela evaporação de compostos voláteis, adsorção de moléculas pelas fibras da madeira e oxidação de compostos (Bortoletto; Alcarde, 2022).

1.3.1 Madeiras para maturação de bebidas

1.3.1.1 Madeiras mais utilizadas

O carvalho ainda é a principal madeira utilizada, seguido pela castanheira enquanto outras madeiras como falsas acácias ou cerejeiras estão ainda em estudo. Estes últimos têm sido mais amplamente utilizados desde as últimas décadas (Carpena *et al.*, 2020).

O carvalho usualmente é a madeira mais utilizada para fabricação de barris, devido à estrutura das fibras que geram resistência mecânica, flexibilidade, porosidade e dureza, além de conferir características sensoriais peculiares que agregam qualidade à bebida. Mundialmente, o carvalho domina a fabricação de tonéis e barris (tanoaria), no envelhecimento de destilados e vinhos (Bortoletto; Alcarde, 2022).

As principais espécies de carvalho utilizadas na tanoaria são *Quercus petraea* e *Q. robur* de países europeus, nomeadamente de florestas da França e *Q. alba* de florestas dos EUA, geralmente referidos como carvalho francês e americano, respectivamente, já que as espécies são convencionalmente nomeadas para a área geográfica onde são mais produzidas (Carpena *et al.*, 2020).

Uma questão relevante é que a procura de madeira de carvalho em enologia tem aumentado e, por isso, foi detectado um desequilíbrio entre a quantidade de madeira de carvalho disponível e o número de barris produzidos no mundo. Além disso, esta é uma atividade insustentável, pois as árvores devem atingir uma idade entre 100 e 150 anos para serem usadas para a elaboração de barris. Utilizando métodos alternativos ao envelhecimento tradicional com barris de carvalho, como o uso de madeiras alternativas e fragmentos de madeira ajudará a proteger o equilíbrio ecológico (Ma *et al.*, 2022).

1.3.1.2 Madeiras de origem brasileira

Várias pesquisas vêm sendo realizadas visando conhecer o potencial de madeiras brasileiras para envelhecer bebidas, principalmente destilados e aguardentes. As principais espécies que vem sendo estudadas são amendoim (*Pterogyne nitens Tul*), jequitibá (*Cariniana estrellensis*), araruva (*Centrolobium tomentosum*), cabreúva ou bálsamo (*Mycrocarpus frondosus*), jequitibá-rosa (*Cariniana legalis*), cerejeira ou amburana (*Amburana cearensis*), pereira (*Platycyamus regnelli*), grápia (*Apuleia leiocarpa*), ipê-roxo (*Tabebuia heptaphylla*), castanheira (*Bertholletia excelsa*), freijó (*Cordia goeldiana*) (Bortoletto, Silvello e Alcarde, 2021).

O jequitibá e o amendoim possuem baixo potencial de extração de cor e para compostos fenólicos, são mais indicados para armazenamento de aguardente. As espécies de potencial mediano para maturação são a grápia e a cabreúva. Já o jequitibá-rosa e a amburana destacam-se pelo alto potencial de envelhecimento (Bortoletto; Alcarde, 2022).

Em um trabalho de envelhecimento de cachaça em barris de madeiras brasileiras por 36 meses, Bortoletto e Alcarde (2013) encontraram perfis aromáticos diversos para cada tipo de madeira. O jequitibá rosa foi o mais parecido com o carvalho porque forneceu maior conteúdo de vanilina e ácido vanílico para o destilado. Cerejeira (amburana) também mostrou alto potencial para ser usado para o envelhecimento devido ao conteúdo de ácido vanílico e sinapaldeído.

1.3.2 Marcadores de envelhecimento

Os marcadores de envelhecimento são compostos químicos responsáveis pela caracterização do buquê aromático e evolução da bebida. A formação da maioria desses compostos ocorre a partir da desestruturação da lignina pela ação do etanol, seguido pela oxidação obtida através da porosidade característica dos barris de madeira (Bortoletto; Alcarde, 2022).

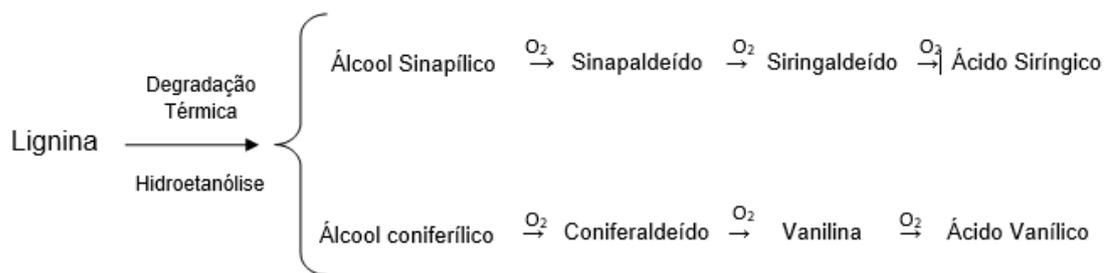
A madeira é um sistema biológico complexo, composto por várias macromoléculas, principalmente celulose (45%), hemicelulose (20%), lignina (25%) e componentes secundários, como pectinas, proteínas, triglicerídeos e elementos inorgânicos. Esses diferentes compostos não se comportam da mesma maneira quando interagem com um destilado, favorecendo reações peculiares no sistema madeira-bebida (Bortoletto e Alcarde, 2015).

Os principais marcadores de envelhecimento gerados pela lignina são os aldeídos fenólicos da série hidroxibenzóica, representados pela vanilina e pelo siringaldeído, aldeídos

hidroxicinâmicos, representados pelo coniferaldeído e pelo sinapaldeído, e os ácidos fenólicos livres, representados pelos ácidos vanílico, gálico, elágico, ferúlico e siríngico. Suas estruturas químicas podem ser visualizadas na Figura 1.5 (Guerrero-Chanivet *et al.*, 2020).

Os mecanismos que envolvem a extração desses compostos são propostos em duas vias possíveis: uma delas é a simples extração direta dos compostos e incorporados à bebida e a outra a partir da extração da lignina mediante ação do etanol, formando um composto etanol-lignina que posteriormente é degradado em compostos mais simples, conforme Figura 1.4.

Figura 1.4. Formação e evolução de compostos fenólicos a partir da degradação da lignina



Fonte: Adaptado de Schwarz, (2014).

Outro grupo de compostos é derivado a partir da degradação da celulose e hemicelulose. Com o aquecimento das aduelas para a confecção dos barris, a hemicelulose gera produtos de caramelização, desenvolvendo compostos relevantes. As pentoses formam furfural, já as hexoses formam 5-hidroximetilfurfural. As estruturas desses aldeídos furânicos podem ser visualizadas na Figura 1.5.

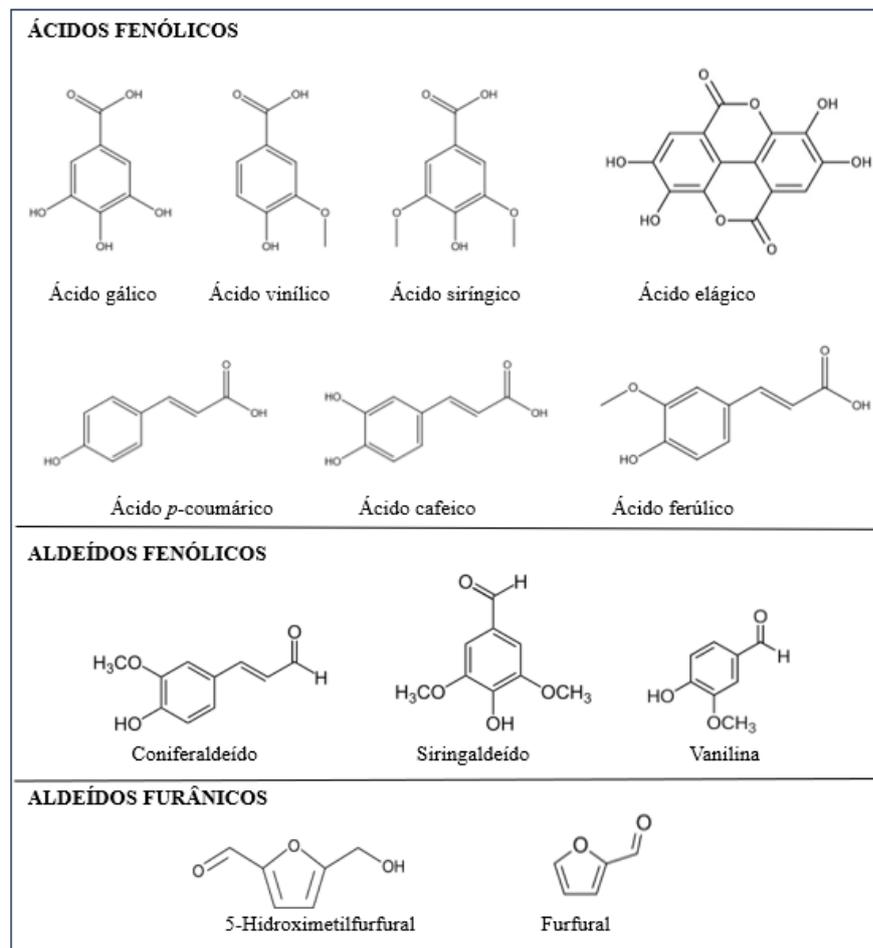
Os taninos também são compostos extraídos da madeira, que quando oxidados pelo oxigênio dissolvido na bebida durante o envelhecimento, produzem a maior parte da cor em bebidas envelhecidas como destilados, conhaques ou aguardentes (Delgado-González *et al.*, 2021; Vivas *et al.*, 2020).

Taninos hidrolisáveis, como galotaninos e elagitaninos são polímeros de ésteres de glicose de ácidos gálicos e ácidos hexahidroxi-difênicos, respectivamente, com massas moleculares variando de 500 a 5000 Da (Zhang *et al.*, 2015). Taninos hidrolisáveis são responsáveis pela origem do ácido gálico e ácido elágico.

Elagitaninos são polifenóis não voláteis de grande peso molecular, que possuem uma série de atividades biológicas benéficas, incluindo antioxidante, estrogênica, anti-inflamatória e efeitos antimicrobianos (Kanakaki *et al.*, 2015).

A concentração de elagitaninos extraíveis na madeira pela bebida alcoólica é afetada pela idade da madeira, quanto mais jovem a madeira maior a quantidade destes taninos (Vivas *et al.*, 2020). Outro aspecto que interfere nesta concentração disponível para extração é a intensidade da queima da madeira, realizada durante a tanoaria, quanto maior a intensidade da tosta maior a degradação destes compostos (Martínez-Gil *et al.*, 2020).

Figura 1.5. Estrutura química de compostos fenólicos encontrados em bebidas envelhecidas



Fonte: Martinez-Gil *et al.*, 2020; Canas *et al.*, 2020

Os compostos fenólicos encontrados na madeira de carvalho além de desempenharem papel essencial na maturação de vinhos também estão associados a potentes efeitos antioxidantes. Esses compostos são normalmente classificados em três principais classes: fenóis voláteis, ácidos fenólicos e elagitaninos (Zhang *et al.*, 2015). Na Tabela 1.1, encontram-se os principais compostos de cada um dos grupos que mais são estudados e algumas referências.

Tabela 1.1. Principais compostos derivados da madeira

Classe de fenóis	Principais compostos	Referências
Fenóis Voláteis	Lactonas: (<i>cis</i> e <i>trans</i> -whiskey lactona) Guaiacol Eugenol isoeugenol 4-vinilguaiacol 4-metilguaiacol 4-etilguaiacol 4-vinilfenol 4-etilfenol	(Granja-Soares <i>et al.</i> , 2020) (Canas, 2017) (Dumitriu <i>et al.</i> , 2019) (Zhang <i>et al.</i> , 2015)
Ácidos fenólicos	Furfural,	(Kanakaki <i>et al.</i> , 2015)
Aldeídos fenólicos	5-hidroximetilfurfural (HMF)	(Canas, 2017)
Aldeídos furânicos	ácido vanílico ácido siríngico vanilina siringaldeído sinapaldeído coniferaldeído ácido elágico	(Dumitriu <i>et al.</i> , 2019) (González-Centeno; Chira; Teissedre, 2016) (Zhang <i>et al.</i> , 2015)
Elagitaninos	Vescalagin, castalagin, roburin A, roburin B, roburin C, roburin D grandinin	(Kanakaki <i>et al.</i> , 2015) (González-Centeno; Chira; Teissedre, 2016) (Zhang <i>et al.</i> , 2015)

A composição volátil do vinho tem um papel significativo na qualidade do produto e consequente valorização, pois contribui para várias sensações durante a degustação. Os odores (devido aos compostos que se ligam aos receptores olfativos) podem influenciar o sabor (mistura de aroma e sabor) na boca retro-nasalmente. Esses aromas são originados nas etapas do processo de produção. O aroma primário: originado pela varietal da uva e aroma pré-fermentativo, produzido durante o processamento da uva; aroma secundário: originado durante o processo de fermentação e aroma terciário: derivado de transformações que ocorreram durante armazenamento e / ou processo de envelhecimento (Perestrelo *et al.*, 2020). Os aromas terciários podem representar até 60% do buquê aromático de destilados envelhecidos e vinhos.

Lactonas são ésteres cíclicos presentes nas madeiras, que impactam positivamente o destilado envelhecido. Madeiras como o carvalho, contém ácidos graxos de cadeia longa, que derivam isômeros *cis* e *trans* da β -metil- γ -octalactona, cujos teores são aumentados de acordo com a intensidade de tosta. A oxidação térmica dos ácidos graxos gera a whisky-lactona, um dos principais marcador volátil de envelhecimento (Bortoletto; Alcarde, 2022).

Portanto, entendendo como o barril de madeira atua como um recipiente ativo que libera compostos químicos nas bebidas, melhorando suas propriedades físicas, químicas e sensoriais, muitas variáveis podem afetar a quantidade e os tipos de compostos que poderão ser extraídos (Krüger *et al.*, 2022). Dependendo da origem geográfica e botânica da madeira, idade, espessura, usos, intensidade de torrefação e o tempo que a bebida é deixada em contato, as propriedades adquiridas são diferentes. Como compostos que podem ser extraídos da madeira são finitos, fatores como a composição química da bebida, manutenção aplicada aos barris e a fermentação afetam a vida útil dos barris, diminuindo a taxa de extração e as quantidades de compostos extraídos à medida que o barril é utilizado em lotes sucessivos (Carpena *et al.*, 2020; Guerrero-Chanivet *et al.*, 2020).

1.4 ARTIGO PUBLICADO. CURRENT TECHNOLOGIES TO ACCELERATE THE AGING PROCESS OF ALCOHOLIC BEVERAGES: A REVIEW



beverages

an Open Access Journal by MDPI



Current Technologies to Accelerate the Aging Process of Alcoholic Beverages: A Review

Roselini Trapp Krüger; Aline Alberti; Alessandro Nogueira

Beverages 2022, Volume 8, Issue 4, 65

Roselini Trapp Krüger*, Aline Alberti, Alessandro Nogueira

Graduate Program in Food Science and Technology, State University of Ponta Grossa (UEPG), Av. Carlos Cavalcanti 4748, CEP 84.030-900 Ponta Grossa, PR, Brazil.

*Corresponding author: rose_kruger@hotmail.com, Tel.: (55) 42 3220-3775

Abstract

The aging process contributes to the sensory evolution of alcoholic beverages, producing changes in the color and flavor of the final product. Traditionally, aging occurs by storing the beverages in wooden barrels for several months or years. To meet the demand for aged beverages, there is a need for large storage areas, a large number of wooden barrels and consequently large volumes of stored product. Evaporation losses can also occur. Besides, the reactions of the beverages itself, there is also a transfer of wood compounds to the drink, which are later modified by successive oxidation reactions. Thus, in this work, alternative methods to accelerate the aging stage will be addressed, such as the use of wood fragments, ultrasound, micro-oxygenation, pulsed electric field, high hydrostatic pressure, microwave and gamma irradiation, which can be applied to optimize the process of extracting wood compounds, promote free radical formation, reduce oxidation reaction time, accelerate yeast autolysis time, as well as some examples of application forms. Besides that, these technologies add value to the aging process since they contribute to the reduction of production costs and consequently increase profitability and commercial competitiveness.

Key words: wood fragments, ultrasound, micro-oxygenation, pulsed electric field, high pressure, gamma irradiation.

1. Introduction

Originally, packaging in barrels served only as a means of storage and transportation, and it was possibly the Celts, around the 3rd century BC, who invented to replace amphoras (ceramic vases) that had the inconvenience of breaking easily. The ancient Mesopotamians used palm wood to make barrels (Bo Zhang *et al.*, 2015). The use of wooden barrels dates back to the Roman empire, with the aim and need to store and transport wine, others beverages like beer and oil over long distances and long periods (Bevan, 2014).

Some alcoholic beverages (wines, spirits, beers and liqueurs) can be stored in wooden barrels before consumption e during this period, the beverages developed sensory quality to the final product that are appreciated by consumers. The aging process is one of the most important practices in the production of alcoholic beverages aged. The role of the wood is crucial, since important changes occur during the aging process: the complexity of the aroma is increased, phenolic compounds solubilized from the wood improve the taste and a reduction of astringency and changes in the colour by oxidation of some phenolic compounds by atmospheric oxygen, which passes through the wood pores (Alañón *et al.*, 2011)

This changes in the composition and concentration of chemical compounds in the alcoholic beverages are caused by some main mechanisms: 1) Direct extraction of wood compounds; 2) Extraction and decomposition of macromolecules from the wood in the drink; 3) Reactions between components of the wood and the constituents of the 'young' drink; 4) Reactions involving only wood extracts; 5) Reactions involving only the components of the drink and 6) Evaporation of volatile compounds (Mosedale & Puech, 1998).

The production of high quality aged distilled beverages with guaranteed authenticity requires knowledge of the chemical composition developed during the maturation time, called aging markers based on the non-volatile profile. Statistical models suggest that this transfer of compounds from wooden barrels is not constant and homogeneous throughout the maturation time (Roullier-Gall *et al.*, 2020).

For wine, successive physical, chemical and biological transformations occur, improving the wine's stability and sensory characteristics. The aging carried out in wooden barrels contributes to an increase in the complexity of the aroma, as well as changes in color and reduction of astringency (Alañón *et al.*, 2018). During this step, the volatile compounds extracted from the wood have distinct impacts on the aroma of the wine. The extraction of the volatile compounds from oak barrels depends on the quantity of compounds that are potentially extractable, and contact time between wine and wood (Cerdán *et al.*, 2002).

Aspects such as wood species, toasting intensity, container capacity and maturation period are factors that can modify the chemical composition and sensory properties of the alcoholic beverages (Dumitriu *et al.*, 2019). However, wooden barrels are difficult to clean and that, over time, problems with microbiological contamination may arise, especially in wines and compounds that can be extracted from wood are finite. Decreasing the extraction rate and the amounts of compounds extracted as the barrel is used in successive batches (Carpena *et al.*, 2020).

Thus, technologies have been developed to accelerate the aging process in order to provide more economical alternatives for beverage producers. In addition to reducing process costs by minimizing the replacement or maintenance of the barrels (Rodriguez Madrera *et al.*, 2013). Also provide a reduction in product losses through evaporation, between 1% and 3% per year, which can change according to variations in temperature and humidity in the environment (Mosedale & Puech, 1998).

There have been many scientific studies regarding alternative technologies to accelerate the aging stage. Thus, this review discusses the emerging technologies to accelerate stage aging, such as the use of wood fragments, ultrasound, micro-oxygenation, pulsed electric field, high hydrostatic pressure, microwave and gamma irradiation, its main forms of application and compare some aspects between them.

2. Alternative technologies to accelerate the aging of beverages

In Table 1 shows a comparative summary of the advantages and disadvantages of each technology, the forms of application as well as the main effects of each one of them.

Table 1. Comparison of different aging technologies.

Technology	Advantage	Disadvantage	Application forms	Main effects	Reference
Wood Fragments	Low cost – wood reuse Testing new botanical varieties with low investment. Reinforce very old barrels Possibility of Dosage Variation	Destandardization of formats and unknow of the sensory contribution. Need for combined use with MOX	Inside wooden barrels and steel barrels Inside wooden barrels and steel barrels	Migration of compounds from wood to beverage	(Jordão et al., 2012; Rodrigues Madrera et al., 2010)
Ultrasound	Decrease aging time Pre-treatment of wood fragments Ease of scale-up Treat old barrels	Specialized equipment Ultrasound can produce rapid isomerization of compounds and oxidation reactions when applied intensively, compromising sensory aspects.	In wood fragments In bottles with product In the ready beverage Use in lees	Reduction activation energy of chemical reactions Reduction of contamination Change electrical conductivity Induction of free radical formation	(Chemat et al., 2017b; Jambak et al., 2017; Delgado-González et al., 2017)
Micro-oxygenation	Simulates gas transfer in barrels Possibility of using steel tank for aging and not just wooden barrels. Combined use with wood fragments	Specialized equipment When unregulated, it can oxidize the drink in excess, compromising sensory	In beverages inside steel tanks and in combination with wood fragments	Presence of O ₂ for yeast during fermentation Reduction SO ₂ addition Improve color Reduction of contamination	(Gómez-Plaza & Cano-López, 2011)
Pulsed electric field	Decrease aging time Use on grapes in pre-fermentation The use in wines, in addition to accelerating esterification, also acts on contamination.	Specialized equipment It can give the product a metallic flavor	Use in beverage Use in barrel with beverage Use on grapes Use in lees	Reduction energy activation of chemical reactions Reduction SO ₂ addition Increased extraction of compounds from grapes	(Yang et al., 2016; Clodoveo et al., 2016; Puértolas et al., 2010)
High Pressure	Decrease aging time Low-cost equipment No heating	If time is prolonged, it can destroy aromatic compounds.	In the young beverage before aging Use on fruits	Reduction energy activation of chemical reactions Increased extraction of compounds from grapes	(Santos et al., 2016; Santos et al., 2019; Lukic et al., 2020)
Microwave	Decrease aging time Microbiological control of clays	Specialized equipment Hot spots Difficulties to scale-up	Use on grapes Use in beverage Use on barrels	Increased extraction of compounds from grapes Induction of free radical formation Reduction of contamination	(Chemat et al., 2017a; Clodoveo et al., 2016)
Gamma irradiation	Decrease aging time No heating Contactless physical method	Specialized equipment Fear of consumers fearing the presence of radioactive waste	Use on grapes Use in beverages Use in fragments and barrel woods	Increased extraction of compounds from grapes Induction of free radical formation	(Zulj et al., 2019; Chang et al., 2003)

2.1. Wood fragments

Intending to take advantage of residual material from the manufacture of oak barrels or old discarded barrels, producers started testing the use of wood fragments, adding directly to the wine or distillate in stainless steel tanks. In addition to making the business environmentally sustainable, it was found that this practice accelerated the aging process (Mosedale & Puech, 1998). In 2006, the European Union authorized the use of oak wood *chips* in wine production, by Regulation (EC) No. 1507/2006 and Regulation (EC) No 2165/2005. From that moment on, the addition of oak *chips* was intensified to obtain wines with characteristics similar to wines aged in wooden barrels (Dumitriu *et al.*, 2019).

A wide variety of wooden pieces from different botanical origins, with many sizes and different degrees of burning can be purchased commercially in the form of *chips*, cubes, powder, shavings, granules, blocks or boards. There are a variety of terms used to designate these different forms of presentation of wood, as well as the lack of standardization of these products. Knowledge of the chemical composition of these wood fragments, mainly their antioxidant activities and ellagitannin content, that can be conferred on aged wines and how the toasting process can influence it (Jordão *et al.*, 2012).

In addition, the prolonged and successive use of barrels contributes to reducing the amount of extractable substances and also to the rate of extraction of these compounds (Balcerek *et al.*, 2017). Garde-Cerdán & Ancín-Azpilicueta (2006), elaborated a review with experimental studies of wine aging in new barrels, with 3 and 5 reuses. They found a reduction in the availability of volatile compounds derived from wood. The porosity and permeability of the wood are also altered, causing progressive clogging of the pores of the wood, decreasing the rate of oxygen consumption by the wine (Perez-Prieto *et al.*, 2003).

Scientific works with wood fragments enable studies with wood species not usual, different level of toasting, different dosages as well as testing the different shapes of wood fragments, in red wine and spirits, to verify the different phenolic and sensory contributions can be obtained.

Rodríguez Madrera *et al.* (2010) studies with wood species not usual in the spirit model, durante four weeks. Extracts obtained from maceration with chestnut, Spanish oak and cherry *chips* showed phenolic and furanic profiles, total phenols and antioxidant activities equivalent to commercial oak (American and French).

Laqui-Estaña *et al.* (2018) evaluated the influence of time, wine variety (Carménère and Cabernet Sauvignon) and wood shape (*chips*, staves and barrels) on the phenolic composition

of the wine during aging in oak wood, in 1 year. The extraction of phenolics was greater with *chips* compared to the barrel. In the sensory analysis: the sweetness was less present in the wine with *chips* and tannins was more prominent. In wine with wood *chips*, the most influential phenolic compounds were vanillin, p-hydroxybenzoic acid, epicatechin, p-coumaric acid, and ferulic acid. For wine aged in barrels, the most important compounds were caffeine and syringic acids. Overall, both three factors were representative in aging.

Espitia-López *et al.* (2014) also carried out an experiment in red wine comparing the use of wood fragments with traditional aging in wooden barrels, but only with one type of wine (Merlot) and between one type of fragment and wooden barrel, for 6 months. In wines aged with *chips*, the phenolic compounds vanillin, p-hydroxybenzoic acid, epicatechin, p-coumaric acid and ferulic acid were more representative. For wines aged in barrels, the most important compounds were caffeic and syringic acids. The extraction of phenolic compounds was higher with *chips* compared to the barrel, in less time. At 6 months, the sweetness was less present in the wine aged in *chips*.

Rodríguez-Solana *et al.* (2017) carried out experiments with French oak and American Oak, with four level of toasting, 3 dosages (5, 15 and 25 g/L) and 2 types of format (*chips* and granules) of fragments in spirit wine. The best results the concentration of phenolic substances, color parameters and antioxidant capacity were obtained with the wood in granules format and with a medium level of toasting.

Dumitriu *et al.* (2019) also conducted experiments in red wine with French oak and American Oak, but only varying the dosage (3 and 5g/L). Samples that received French oak *chips* showed higher concentrations of furfural, 5-methyl furfural, guaiacol, 4-vinyl guaiacol, and trans-whiskey lactone, up to a dosage of 3 g/L. Samples using American oak *chips* contained higher concentrations of cis-whisky lactone in wines treated with both dosages.

Other woods besides traditional oak have also been explored using wood fragments to identify aging markers. Alañón *et al.* (2018) conducted research on volatile and non-volatile compounds in young white wine subjected to maturation with wood *chips* for 4 weeks and Wood barrel for 4 months with acacia wood, followed by sensory evaluation. The authors cited the complexity of identifying the markers, found similarities with oak wood, but in less quantity, and how fundamental it is for the sensory analysis to be conducted together in the experiment to contrast with the analytical data.

In general, studies carried out with wood fragments seek to evaluate the impact on color, content of total and individual phenolic compounds, antioxidant capacity and interference

in the sensory complexity of the drink in the short and long term. Considering the type of fragment, the dosage, the intensity of the toast compared to traditional treatment and wooden barrels. The types of grapes used in wine experiments are also different in some cases, which does not help in the comparative work between studies.

2.2 Physical methods

Unlike wood fragments, which is a variation of wood barrel, physical methods require specialized devices that act by altering the conditions of the environment, interfering with chemical reactions and, consequently, with the aging process.

2.2.1 Ultrasound

The application of ultrasound to wine could promote the interaction of its ingredients, generating chemical reactions and accelerating reaction rates, promoting chemical and structural changes in the drink equivalent to those that occur in traditional aging, over several years (García Martín & Sun, 2013). The use of ultrasound as a technique to accelerate the aging of alcoholic beverages, such as wine and spirits, has been evaluated in recent studies (Table 2).

The effects of ultrasound in liquid systems are mainly related to the phenomenon of cavitation, which occurs when longitudinal waves are created, forming alternating regions of compression and rarefaction on the molecules. Ultrasound systems are classified according to the form of application as low intensity ($< 1 \text{ W/cm}^2$), which employs high frequency ($> 1 \text{ MHz}$), and very low and high-intensity power levels ($10\text{-}1000 \text{ W/cm}^2$), using low frequencies (20-100 kHz) and high powers. Low-intensity systems producing minimal physical-chemical changes in the material through which the wave passes, in contrast, high-intensity ones generate cavitation and produce physico-chemical modifications in numerous applications (Ojha *et al.*, 2017).

The ease of reproducing laboratory results on an industrial scale demonstrates a positive aspect of ultrasound, making adjustments to intensify the process and reduce energy consumption. The choice of the system will depend on the matrix and with what objective is desired. In extractive processes, when assisted by ultrasound, cavitation breaks the membranes of plant cell walls and other structures, facilitating the release of extractable organic compounds, consequently reducing the time employed and solvent consumption, simplifying the processes, giving greater purity to the product final, eliminating wastewater post-treatment and reducing fossil energy consumption (Chemat, Rombaut, Sicaire, *et al.*, 2017b).

Another relevant aspect of the use of ultrasound in liquid systems is the formation of free radicals through a phenomenon called sonolysis. During this process, pure water saturated with an inert gas, undergoes thermal homolysis of the water molecules inside the bubble, producing the radicals H and OH, which can recombine to form H₂O again as well as H₂ and H₂O₂ (Dharmarathne *et al.*, 2013). The presence of free radicals produced by ultrasound can induce oxidative reactions, which contribute to the complexation of flavors and aroma of aged drinks, with the presence of phenolic compounds and volatile compounds, from reaction between the young drink and wooden barrels (Delgado-González *et al.*, 2017).

Yan *et al.* (2017) evaluated the levels of ions and ionic strength to investigate the mechanism of change in the electrical conductivity of wine under ultrasonic irradiation. Studies on changing electrical conductivity during the aging process in wines have been a scientific approach to quantify the chemical reactions related to aging because the reactions can be initiated by the conversion of cations and by the degradation or auxiliary function of organic acids. The change in electrical conductivity is related to the high temperature localized from the collapse of bubbles from the effect of ultrasonic cavitation or by the movement of ions accelerated by ultrasonography. The changes in ions, especially for the cations of the transitional elements and the anions of some organic acids, are important because they can initiate the redox reactions of the phenols that occur in the natural aging of wine.

2.2.2 Micro-oxygenation

Micro-oxygenation (MOX) is a technology where minimal amounts of oxygen, at rates of mg O₂/L, are intentionally dissolved in 'young' beverages, trying to simulate the oxygen transfer model that occurs through the porosity of wooden barrels, in order to cause desirable changes in color, aroma and texture. In winemaking, the main statements about the effect of micro-oxygenation include an improvement in the vitality of yeasts during alcoholic fermentation, an improvement in the color and stability of the wine, more complex sensory characteristics, a reduction in sulfur odors and also the ability to simulate the reactions that occur during wine aging (Gómez-Plaza & Cano-López, 2011).

The use of micro-oxygenation involves treating a wine with well-controlled sub-saturation doses of oxygen over short periods of time. As a very large oxygen flow may be inadequate, leading to the oxidation of aromas, the precipitation of high molecular weight polymers and also a reduction in intensity the color of the wine. The proper use of micro-oxygenation can stabilize the color and decrease the astringency and herbaceous characteristics

of the wine (Cano-López *et al.*, 2010). When microoxygenation is applied, oxygen doses must be individually adapted to each wood product, due to particularities such as botanical origin and degree of toasting, avoiding excessive amounts that can reduce aromatic complexity and undesirable oxidation processes (Álamo *et al.*, 2010).

Most studies focus research on wines, but Canas *et al.* (2019) carried out comparative experiments on the effect on phenolic composition and color acquired by wine spirits in the traditional method and alternative method with MOX and boards, for 6 months. The alternative method showed a faster extraction of wood-derived compounds in the wine spirit, with a higher number of phenolic compounds of low molecular weight and total phenolic content than the wooden barrels. As well as greater evolution of chromatic characteristics (lower luminosity, greater saturation and greater intensities of red, yellow and brown tones). In Table 2 we find other examples of research carried out using MOX technology in alcoholic beverages.

2.2.3 Pulsed Electric Field

The Pulsed Electric Field (PEF) technology consists of the application of an electric field in the form of high voltage pulses in a food, placed between two electrodes for a short period, usually microseconds. This PEF treatment, also known as electroporation or electropermeabilization, is considered a non-thermal process, reducing the risk of thermal degradation of thermolabile compounds (Chemat, Rombaut, Meullemiestre, *et al.*, 2017a; Yang *et al.*, 2016).

The first studies on the use of pulsed electric fields refer to the application to reduce the microbial load in food, which occurs due to the damage caused to the integrity of the cell membrane of the microorganisms present, induced by high voltage pulses (Saulis, 2010).

Pulsed electric fields have been used in winemaking to intensify the extraction process of phenolic compounds from the grape skins, which occurs during the maceration stage, with prior application on fruits. This treatment intensifies the chromatic characteristics, increases the content of volatile compounds and improves the sensory attributes, which are perceived in the wine after aging in wooden bottles or barrels (Puértolas *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2016). Table 2 shows the application of PEF in alcoholic beverages and main effects, developed in some scientific studies.

In addition, the application of PEF has been studied as a technique to replace the addition of sulfur dioxide (SO₂), which is usually used to reduce the risk of microbial contamination in wines. The antimicrobial effect of PEF due to the electroporation of microorganism cell

membranes, selectively, can prevent contamination with wild yeasts and bacteria (Clodoveo *et al.*, 2016).

Another relevant aspect provided by the application of PEF is the intensification of the esterification reactions between ethanol and acetic acid. When an external electric field is applied, the molecules absorb this energy providing an additional vibration of hydrogen bonds, decreasing the activation energy, and consequently favoring and accelerating the rupture of the chemical bond (Lin *et al.*, 2012).

During the stage of wine aging, the presence of mannoproteins, generated from the autolysis of the strains of *Saccharomyces cerevisiae*, is studied and related to the gain of stability of wines. Its presence contributes to reducing the formation of turbidity, prevents the precipitation of tartar salts, reduces astringency, increases flavor and aromas, in addition to stabilizing color. In a traditional wine aging process with the presence of lees, the release of mannoprotein molecules occurs over long periods. The application of pulsed electric field has been studied as an alternative to accelerate this step acting in the acceleration of the autolysis of yeast strains, due to the generation of electroporation of their cell membrane (Martínez *et al.*, 2018).

A recurring negative aspect in studies on the application of PEF in foods is the migration of metal ions from the electrode used, giving metallic flavor to beverages and foods, with an increase in the concentration of iron ions, mainly (Yang *et al.*, 2016).

2.2.4 High hydrostatic pressure (HHP)

High hydrostatic pressure (HHP) is a technique widely used to preserve and modify food products. The HHP treatment is non-thermal and can be applied to foods with or without packaging, at high pressure in the range of 100 to 600 MPa. The main purpose of its application is to inactivate undesirable microorganisms and enzymes, and due to the minimal increase in temperature, there is little effect on low molecular weight compounds during processing (Lukić *et al.*, 2020). It can be considered a green technology because it uses water as a compression medium and is energy efficient (Valdés *et al.*, 2021).

When a liquid product is forced through a narrow space, in a few seconds, subjected to rapid acceleration, the product is subjected to strong shear stress, cavitation and turbulence in the medium. This type of device is called a high pressure homogenizer. This type of application

of physical energy in liquids can increase the collision frequency and can contribute to the esterification of spirits, accelerating the maturation of this type of beverage (Chang *et al.*, 2019).

In beer processing, high pressure can be used in the stages of malting, maceration, boiling, filtration and pasteurization, which can generate effects on the physical-chemical, microbiological and sensory characteristics. High pressure processed beer can have a prolonged shelf life due to inactivation of microorganisms harmful to beer, it can modify protein structures, such as enzymes that are present in malt, such as α - and β -amylases, it can promote saccharification as well as being able to isomerize the hops and increase the bitterness of the beer. With the use of HHP in the process, there can be a reduction in steam demand and waste generation (Santos *et al.*, 2017).

Santos *et al.* (2019) carried out five experiments with red wine, comparing aging processes with 1-conventional treatment (barrels), 2- wood *chips*, 3- micro-oxygenation + wood *chips*, 4- pressurization and 5 – control. Found a similar degree of polymerization of tannins, after 5 months of bottling, in wines that received pressurization compared to traditional systems. The authors cite that high pressure promotes greater oxygen diffusion in wine and that when used in combination with *chips* and MOX they can present promising results for the production of red wines.

The use of HHP technology to modify wine composition can benefit the wine industry, especially to improve wines with low aging potential. The HHP can be potentially used as enological practice, modulating the organoleptic properties of wine by decreasing astringency and increasing pleasant aromas (Santos *et al.*, 2016). Other examples can be seen in Table 2 in experiments developed by researchers.

2.2.5 Microwave

Microwave (MW) technology has been applied in the food industry to reduce processing time and contribute to food preservation. Microwaves are non-ionizing electromagnetic waves with frequencies between 300 MHz and 300 GHz with smaller bands for industrial use. Microwaves have a double effect on matrices: molecular movement through the migration of ions and rotation of molecules with the formation of dipoles. The resistance offered to the migration of ions and the realignment of the dipoles generate friction forces that give rise to heating, without changing their structures, if the temperature is not too high (Muñoz García *et al.*, 2021).

The power dissipated in the medium depends on the dielectric properties and the strength of the electric field. In conventional heating, heat transfers take place from the heating device to the medium, while in microwave heating, heat is dissipated within the radiated medium, with a much faster rise in temperature. The maximum temperature of microwave-heated material depends on the rate of heat loss and applied power. In transparent media, the occurrence of standing waves results in "hot spots" if energy dissipates faster than heat transfers to cooler neighboring areas (Chemat, Rombaut, Meullemiestre, *et al.*, 2017).

Microwaves with high frequency electromagnetic waves destroy the stability of weak hydrogen bonds, increasing the rotation of polar molecules. This induction of the dipole rotation of the molecules and the migration of dissolved ions, intensifies the production of free hydroxyl radical (Yuan *et al.*, 2020).

Tests conducted with the application of microwaves at medium intensity (700 W) and temperature control in the maceration of crushed grapes on a laboratory scale, increased the amounts of varietal compounds in the must in a very evident way. After sensory analysis, the wines most valued by the tasters were those treated with MW because they presented greater intensity of aroma and floral odor, and especially those made without SO₂, which shows that the treatment with MW can be very suitable to increase the aromatic potential of the wines. wines, reducing SO₂ levels in their production. (Muñoz García *et al.*, 2021). In Table 2 we find other research conducted with the application of MW with summaries of the main effects.

A point to be considered in microwave technology is the unforeseen in scale-up, which may even compromise its advantages. The microwave power dissipates the greater the distance from the reactor (penetration depth) and this would result in significant surface overheating. For larger scale processes, continuous flow reactors are required. However, continuous flow scaling is associated with certain problems, such as non-uniform temperature distribution within the product due to differences in dielectric and thermophysical properties and non-uniform electromagnetic field distribution. In addition, controlling processing parameters such as power, flow rate, temperature and pressure can also be critical (Clodoveo *et al.*, 2016).

2.2.6 Gamma Irradiation (GI)

The irradiation technology was approved as healthy in the 1980s by the joint FAO/IAEA/WHO committee for application in food at doses of up to 10 kGy. Irradiation of food products is a physical treatment involving direct exposure to electron or electromagnetic rays produced by 60Cobalt. First, it was used against insects, delaying the ripening of the fruit

and destroying microorganisms with action on DNA molecules. Irradiation can be carried out at ambient or lower temperatures, which ensures better preservation of the nutritional values and physicochemical properties of the food (Lacroix & Ouattara, 2000).

Use of radiation in beverages has been studied as an alternative to minimize the loss of components that occurs in thermal processes. Carvalho Mesquita *et al.* (2020) verify the efficacy and effect of gamma irradiation at different doses on the nutritional, microbiological, and sensorial characteristics of grape juice blends during storage for 120 days. Grape juice blends (2.0 kGy) presented the highest antioxidant content and the highest vitamin C increase until 90 days compared to the other treatments. Sensory tests showed that the quality remained unchanged, and reduced fungi and yeasts during storage at room temperature.

The gamma irradiation appeared to be a potential method for achieving the maturation quality requirement as an alternative method for maturing maize wine. A. C. Chang, 2004 performed tests in maize wine by applying ultrasound and gamma irradiation during the aging stage. The ultrasonic wave treatments (20 kHz and 1.6 MHz) appeared not to be suitable methods for achieving the maturation quality requirement. The quality of maize wine that was gamma irradiated improved as irradiated doses increased. The treatment with 800 Gy was rated nearly as good as the 1-year conventionally matured maize wine.

More recently, it has also been studied as an alternative technology to accelerate the aging alcoholic beverages (Table 2), but still with a smaller volume of research compared to the other technologies mentioned above.

Table 2. Research regarding the application of technology alternatives in the aging of beverages.

Technology	Alcoholic Beverage	Experiment/Parameters	Main Results	References
Ultrasound	Redwine (Tempranillo) and Model wine	US application in the beverage Ultrasonic homogenizer 24 kHz ,400W, 50µm, 52 W/cm ² Application time: 170 min 1° stage: 5 min – 2x/week - 5 weeks 2° stage: 15 min – 2x/week Aging time: 135 days	The application US on lees increases the polysaccharide content twice. Volatile fermentative compounds and the total anthocyanin content were affected. The sonification of lees before dosing in wines may be a more suitable procedure.	(Manuel Del Fresno et al., 2018)
	Red wine (Cabernet sauvignon)	US application in the wine before storage in glass bottles. Ultrasonic homogenizer 20 kHz, 00 /150/200 W Application time US: 0/ 14 / 28 minutes Storage time: 70 days	Ultrasonic treatment not only temporarily influences the color characteristics and phenolic compounds of the wine, but also has a longer effect on its evolution during wine storage. Treated wine showed faster changes than untreated wine concerning the studied parameters.	(Q. A. Zhang & Wang, 2017)
	Coffee Liqueur	US application in the beverage Ultrasonic bath 20 kHz 0 to 6 hours	After 6 hours of US application, alcohol content, caffeine content, and turbidity were similar to conventional aging with 180 days.	(Shyr & Yang, 2016)
	Greengage wine	US application in the beverage Ultrasonic bath 28 kHz and 45 kHz 240/300/360 W, 50 minutes Storage time: 15 days	The best condition for applying the US (360W, 45 kHz for 30 min) resulted in an increase in the concentration of acids and esters and a decrease of secondary alcohols.	(Zheng et al., 2014)
Micro-oxygenation	Red win (Cabernet sauvignon)	Application before barrel aging Dosage: 3 mg/L per month Time: 3 months	Produced wines with less intense red color. Increased anthocyanin concentration and reduced astringency.	(Llaudy et al., 2006)
	Red wine (Cabernet sauvignon)	Application before and after malolactic fermentation (two stages). 1st stage:20 days: 15 mg/L 2th stage: 3 months: 6 mg/L Time aging: 20 months in barrels and bottles	There was a significant acceleration of the kinetics of anthocyanin degradation and transformation reactions, with little or no impact on the normal evolution of its tonality. These effects were maintained over time, so that differences between micro-oxygenated wines and control wines remained after 20 months of aging	(Pozo et al., 2010)

	Red wine	Before bottling 3 mL/L/month Time: 3 months	After three months, wines with MOX showed a chromatic and phenolic profile similar to wines aged in oak barrels. However, after 6 months of bottled, wines with MOX did not show the same chromatic similarity, with an increase in yellow color.	(Cano-López et al., 2010)
	Red wine (Cabernet sauvignon)	Applied in wines with 4 different microbiological compositions. Before Bottling in transparent glass bottles 1.04 mg/L; 2.35 mg/L and 3.65 mg/L per year Time: 12 months	The levels of acetaldehyde in bottling affected the phenolic profile after one year. Increased levels of acetaldehyde and oxygen intake also produced higher levels of heterocyclic acetals of glycerol.	(Han et al., 2019)
Pulsed Electric Field	White wine (Chardonnay)	Application on yeasts 5 and 10 kV/cm Pulse: 75 μ s Time: 6 months	There was no significant difference in the total phenol content, total volatile acidity, pH, ethanol, wine color parameters, reduction of turbidity, foam formation and interaction with tannins, between wines that received yeasts treated and not treated with PEF. The wine that received yeast treated with PEF released mannoproteins in one month equivalent to wine with untreated yeasts in six months.	(Martínez et al., 2019)
	Red wine (Merlot) White wine (Chardonnay)	Bottle application 6, 12, 18 e 24 kV/cm Pulses: 0, 100, 200 and 300 μ s Time: 210 days	Lower levels of PEF may be more effective than high levels of PEF in changing the concentration of organic acids that occurred during bottle storage. The strength of PEF applied to white wine during bottle aging was lower than that of red wine.	(Wang, Su, Zhang, & Yang, 2015)
	Spirit wine	On wooden barrels (2 L and 5 L) with drink 1 kV/cm – 50Hz Time: 12 hours	The content of tannins, total phenols and volatile phenols, was significantly increased after treatment with PEF, in both tested barrel sizes and also higher than 225 L barrel-aged drink, after 14 months.	(Bin Zhang et al., 2013)
	Red wine (Cabernet sauvignon)	Application on grapes 50 kV/cm 50 pulses - 3 μ s Time: 14 months	The best chromatic characteristics and higher phenolic content were obtained due to the treatment with PEF. This effect remains after fermentation process or even increased during aging in oxidative conditions in American oak barrels and later storage in bottle. No sensory differences in color and bouquet were detected after 8 months of aging in the bottle	(Puértolas et al., 2010)
	Mei Liqueur	Application on fruits Mei 600 Mpa Time: 5 minutes	Mei liqueur showed significantly higher ΔE , sugar and alcohol concentration during the 180-day maceration. Electron microscopy revealed that treatment with HHP damaged the cellular structure of mei fruits.	(Lin et al., 2021)
High hydrostatic pressure	Red and White wine	Application on young wine 200, 400 e 600 MPa Time: 5, 15 and 25 min	At higher pressures, the greater was the perception of changes. The best sensory results were on white wines, after 12 months of aging. Effects immediately after treatment were reduction of individual phenolic compounds and increase of color parameters in red wines. Treatment with HHP helps to reduce the use of SO ₂ in wine production.	(Lukić et al., 2020)

	Sorghum spirit	50 MPa 5 cycles 1 hour	showed an increase in ethyl acetate, a reduction in methanol and an increase in fruity, floral and sweet aromas in the drink, and greater sensory acceptance of the distillate at the end of the process. That high pressure improves the activation energy of the esterification reactions, accelerating them.	(Chang et al., 2019)
	Red wine	Application on young wine 500 MPa / 5 min 600 MPa / 20 min Storage time: 5 months	High pressure treatments influenced the phenolic composition of red wine, mainly altering the aroma. Most of these effects were noticed after 5 months of storage, being more pronounced for the pressure treatment of 600 MPa for 20 min. The lower content of monomeric anthocyanins, phenolic acids and flavanols in pressurized red wine after 5 months of storage is due to the increase in the condensation and oxidation reactions of these compounds. At the same time, polymerization and cleavage reactions of proanthocyanidins also occurred.	(Santos et al., 2016)
	Red wine and model wine	Time: 3,5,10,15 and 20 minutes Temperature: 30,40,50,60 and 70 °C Power: 100,200,300,400 and 500 W	The intensity of free radical release was higher with greater potency and longer time, but there was a decrease with increasing temperature. Recommendation to use lower temperature and lower power for 10 minutes.	(Yuan et al., 2021)
Microwave	Red wine (Merlot)	Application on grapes fruit ripening levels: 21.16, 23.14 and 25.16° Brix Power: 1200 W Time: 10 min Temperature: 40 °C	MW treatment produced positive improvements on anthocyanins, tannins, total phenolics, polymeric pigments, and color when was applied to unripe Merlot fruit with 21.1 Brix, and was a lesser effect on the wines made from ripe (23.1 Brix) and fully ripe (25.1 Brix) fruit. In the case of fully ripe fruit, the application of MW caused negative effects in some phenolic compounds. The positive results observed upon application of MW to unripe fruit suggests that this technique furthers phenolic extraction in the case of fruit that may be deficient in phenolic maturity.	(Casassa et al., 2019)
	Red wine (Pinot noir)	Application on grapes household microwave 1150 W (4 times) Maximum temperature: 68-73 °C Water bath: 70 °C/ 1 hour	Alcoholic and malolactic fermentation were complete 17 days post inoculation for all three yeast treatments. At 16-month bottle age, the AWRI1176-treated wines had approximately twice the nonbleachable pigment and colour density of wines fermented by EC1118 and RC212.	(Carew et al., 2015)
	Red wine (Cabernet sauvignon)	Time: 5,10,15 and 20 minutes Temperature: 40,50,60 and 70 °C Power: 100,300,500, 700 and 900 W	The power and time of the irradiation were the factors that had the greatest influence. The use of lower temperature and longer time are recommended. The suggested conditions for the application of MW in red wine processing are 500 W of power, temperature equal to 40° C and exposure time of 20 min.	(Yuan et al., 2020)

	Distilled Baijiu	Doses: 10 (600 a 7600 Gy)	Research has shown that it took 28 days with an optimal dosage of 5.9 kGy for the system to reach a stable state compared to natural aging, with the addition of aromatic organic compounds and the decline of other undesirable ones, due to the formation of a large amount of active free radicals	(Jia et al., 2020)
	Sugarcane	Application: Cachaça, barrel e cachaça+barrel 6 experimentos 150 Gy (50 Gy/min) Time: 390 dias	The sensory evaluation found that the irradiated cachaça and/or barrel received the highest approval rating (aroma, flavor and appearance) and that there was an acceleration of the aging process. The concentration of tannins and aldehydes were higher in the treatments both in the cachaça and in the irradiated barrel, and in these treatments the highest color intensity was verified.	(Miranda et al., 2006)
Gamma Irradiation	Rice wine	Dose: 200,400,600 and 800 Gy (20 Gy/min) 7 dias (25°C)	There was an increase in ethyl acetate and a decrease in polyols. Improving some rice wine defects and producing a higher taste quality in the rice wine, without the presence of irradiation residues	(Chang, 2003)
	Red wine (Merlot and Traminer)	Application on grapes Doses: 670, 1300, 2000 and 2700 Gy (6,4 Gy/min) 18°C	There was a negative impact on the content of amino acids in the musts. However, wines produced from irradiated grapes showed no loss of quality of basic chemical composition. Volatile acidity was lower at higher irradiation doses compared to control wines. The irradiation dose of 2700 Gy showed the best results regarding anthocyanin concentrations in Merlot wines. Other phenols such as flavonols and flavonols were not affected by irradiation.	(Mihaljević Žulj et al., 2019)

Note: US = Ultrasound; MOX=Micro-oxygenation; PEF= Pulsed Electric Field; HHP= High hydrostatic pressure; MW= Microwave

3. Research regarding the combined application of alternative technologies

Many scientific studies have examined the combined use of alternative technologies, with wood fragments and ultrasound or with micro-oxygenation, and the presence of wood fragments in stainless steel tanks, at different stages of processing. The application of these technologies together has been shown to be more effective than if used in isolation (Balcerek *et al.*, 2017; Delgado-González *et al.*, 2017; Oberholster *et al.*, 2015; Rubio-Bretón *et al.*, 2018; Granja-Soares *et al.*, 2020). Table 3 provides a summary of some these studies.

The practice of aging the wine in a stainless-steel tank involves storing it in contact with the wood with a small dosage of oxygen to obtain a final wine that is more stable over time and with the same characteristics as wines aged in barrels. The dosage of dissolved oxygen is a determining factor to achieve a correct wine development and must be applied according to the wine needs and the type of wood chosen. (Álamo *et al.*, 2010), carried out experiments to determine the oxygen demand for the same wine to be aged in tanks, from different sources of wood in the shape of chips and staves made from American oak (*Quercus alba*), French (*Quercus petraea*) and oak Spanish (*Quercus pyrenaica*). The results indicated that wine treated with staves consumes more oxygen than *chips*, and regarding the botanical origin of the wood, the wine aged with French oak products requires a higher dosage of oxygen.

Schwarz *et al.* (2014) performed an accelerated aging experiment on laboratory scale of brandy from Jerez using oak chips and ultrasound as an extraction method. After 30 days, the method with twice the wood dosage, one hour of US application and another 24 hours of maceration produced brandy with analytical and sensory characteristics like brandy aged in the traditional manner for an average period of 6 to 18 months.

Nocera *et al.* (2020) compared the traditional method of aging in barrels with alternative technology using wood chips with micro-oxygenation in stainless steel tanks. Chestnut and limousin oak woods were tested for 1 year. antioxidant activity, total phenolic index and related phenolic composition of the wine spirit were performed. Significantly higher antioxidant activity (more 14% DPPH inhibition), together with greater enrichment in wood-derived compounds (more 24,07 total phenolic index), was achieved in wine spirits aged using the alternative technology than in new barrels. Moreover, chestnut wood stood out from Limousin oak wood with higher promoted antioxidant activity and higher phenolic index.

Table 3. Research regarding the application of combined technologies in the aging of beverages

Beverage	Combined technologies	Parameters	Experiment	Main Results	References
Plum Distillate	Ultrasound	400 W – 24 kHz; 50% amplitude 3 minutes a day in 5 days a week	Time: 12 months. System: static, with circulation and with ultrasound. Temperature: 18, 20, 35 and 45°C	Improved color and increased concentrations of phenolic compounds, important for aroma and flavor. These changes depended on the type and dose of the <i>chips</i> and the maturation conditions. The changes were more intense with the heating of 35°C.	(Balcerek <i>et al.</i> , 2017)
	Wood Fragment	French oak and used barrel chips; Toasting: light; Size: 7.5x10 mm; Dosage: 3.5 and 7 g/L			
Spirit wine (Holanda) 65 e 40% (ABV)	Ultrasound	US: 40 kHz and 40 W/L in periods (min): 6’/24’ and 1’/4’ (US/rest)	To evaluate the influence of US power, with and without pulse and the optimal aging time. Circulation drink: 40 L/h and 50 L/h. Light: with and without. Temperature: 13 and 25°C. Aeration: with and without. Time: 7 days	The 40 W/L power improved the extraction of phenolics by 33.9%, after seven days of aging. 80% of the total phenol extraction took place until the 3rd day of the experiment. The best aged distillate produced was obtained with the highest alcohol content, the largest amount of oak chips, at room temperature and high flow rate. The presence of oxygen in the sample and the absence of light increase the quality of the drink.	(Delgado-González <i>et al.</i> , 2017)
	Wood Fragment	Oak Dosage: 4 and 5 g/L Toasting: medium			
Spirit Wine	MOX	Dosage O ₂ : 2mL/L per month	Stainless steel tanks: 1000 L - with staves oak - with staves chestnut Time: 12 months in tanks + MOX Oak barrel: 250 L; - barrels from Limousin oak - barrels from chestnut Time: 12 months	The alternative aging system (chips + MOX) had greater number of volatile compounds and sensory descriptors than the wood origin. Aging characteristics more evolved in the attributes of color, aroma and flavor were found in samples aged by the alternative system, with improved extraction of volatile compounds from wood.	(Granja-Soares <i>et al.</i> , 2020)
	Wood Fragment	Limousin oak and chestnut Shape: staves (91x5x1,8 cm) Dosage: 85 cm ² /L Toasting: medium plus			
Red wine (Tempranillo)	MOX	Dosage O ₂ : 2 months: 2 mL/L per month	Tested different storage conditions. Stainless steel tanks, 250 L -with chips and with or without MOX; -with staves: with or without MOX	Chromatic parameters showed no difference between treatments. Volatile compounds: furfural and 5-methylfurfural, were superior in the first 6 months, in the treatments with barrel and staves. Gallic and ellagic acids were greater in the treatment with chips. The optimum contact time between the fragments and the wine can be estimated at 2 months. The best sensory quality of the wines treated with staves was obtained in	(Rubio-Bretón <i>et al.</i> , 2018)

	Wood Fragment	Chips and staves of the American oak. Toasting: medium. Dosage: Chips - 4 g/L Staves - 0.4 m ² /hL	Time: 6 months in tanks + 18 months in bottles Oak barrel: 225 L. Time: 12 months in barrels + 12 months in bottles	short periods, while for those aged in barrels, it was better with a longer time.	
Cider brandy	MOX	Dosage O ₂ : 50 mL/L per month			(Rodriguez Madrera <i>et al.</i> , 2013)
	Wood Fragment	French, American and Spanish oak. Toasting: strong Dosage: 178 cm ² / L	Compared traditional barrel aging system with alternative aging Time: 12 months	The treatment with MOX accelerated the changes in cider distillates when compared to traditional aging in barrels. A higher degree of oxidation in micro-oxygenated spirits favors the content of benzoic derivatives and total acetaldehyde. They also showed a higher degree of hydrolysis, resulting in a higher concentration of oak lactones and gallic acid and a more pronounced decrease in the levels of 3-methyl-1-butyl acetate and 2-phenylethyl acetate.	
Red wine (Blend: Cabernet sauvignon + Merlot + Malbec)	MOX	Dosage O ₂ : 1 mg/L per month			(Oberholster <i>et al.</i> , 2015)
	Wood Fragment	American and French oak Format: chips, staves and barrel Toasting: medium plus and medium Dosage: 1.63 g/L	6 experiments: 1-barrel American oak 2-barrel French oak 3-stainless steel tank: MOX 4-stainless steel tank: chips + MOX 5-stainless steel tank: staves + MOX 6-stainless steel tank: tannin extract (3 g/hL) + MOX Time: 6 months (tanks and barrels) and another 5 months after bottling	Differences in the color were observed in the chemical composition of wines with MOX and added with tannin. The effect was still evident after five months of aging in the bottle. Although there are no significant sensory differences between treatments in relation to taste, the additions of oak affected the aromatic profiles of wines. MOX treatments with staves and wood chips, respectively, shared aroma attributes with French and American oak barrel treatments.	
Red and White Wine	HHP	400 MPa 5 e 30 min			(Valdés <i>et al.</i> , 2021)
	Wood Fragment	Holm oak Format: pieces 2-4 mm Toasting: 165 °C/ 35 min Dosage: 5 g/L	5 experiments: 1-no treatment 2-HHP – 400 MPa – 5 minutes 3- HHP – 400 MPa – 30 minutes 4-bottling after maceration 45 days 5-Maceration in tanks without wood fragments	There was an increase in the content of polyphenols and an increase in the chromatic parameters in experiments 2 and 3 in relation to experiments 1 and 4, in white wines. In red wines these effects were not observed.	

Note: Chips: wood chips; US: ultrasound; MOX: micro-oxygenation; HHP: high hydrostatic pressure; ABV: alcohol by volume; AED: acoustic energy density (W/L)

4. Future perspectives

The continuity of research in alternative technologies to accelerate the aging stage of beverages is necessary because there is still a lack of information concerning the application of these new processes in different types of beverages, such as beers, spirits, liqueurs and *cachaça*.

Further studies are required regarding of the financial impact of alternative processes compared to traditional processes in order to assess potential reductions in production costs, as well as providing more comprehensive information about the alcohol processing business.

Carrying out comparative studies between innovative and traditional technologies, on the chemical and sensory impact on beverages, and especially on the time gain in accelerating the aging stage.

5. Final considerations

The main studies regarding current technologies to accelerate the aging process of alcoholic beverages focus on viticulture, with the use of micro-oxygenation in first, followed by pulsed electric field more recently. Studies using ultrasound cover other types of beverages besides wine like spirits. The combined use of these technologies has shown to be more promising than when used in isolation, like wood fragments and MOX, mostly in spirits and red wines. The use of wood chips is efficient in previous research works, making it possible to test different dosages and formats, as well as understanding how these arrangements sensorially contribute to beverages. The use of new sources of wood with different botanical origins, in addition to oak, has also been widely studied.

Some of these technologies can not only be used to accelerate the aging stage through different mechanisms but can also be used in the decontamination of wooden barrels such as ultrasound and microwave, intensifying the extraction of phenolic compounds from grapes such as PEF and GI in the maceration. This information is important in an investment process in the beverage industry, as these are technologies that can be used for more than one purpose.

The constant search for technological innovation in the beverage industries, through the revision of traditional models for more sustainable processing practices and with improved efficiency, is necessary to maintain competitiveness and profitability in the market.

Acknowledgments

This work was supported by the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) under Grant [#313417/2019-9] and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) under Grant [Finance Code 001].

Declaration of interest

The authors declare no conflict of interest.

References

DEL ÁLAMO, M., NEVARES, I., GALLEGO, L., FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B., & CADAHÍA, E. Micro-oxygenation strategy depends on origin and size of oak *chips* or staves during accelerated red wine aging. **Analytica Chimica Acta**, 660, 92–101, (2010).

ALANÓN, M. E., CASTRO-VÁZQUEZ, L., DÍAZ-MAROTO, M. C., HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I., GORDON, M. H., & PÉREZ-COELHO, M. S. Antioxidant capacity and phenolic composition of different woods used in cooperage. **Food Chemistry**, 129(4), 1584–1590, 2011.

ALANÓN, M. E., MARCHANTE, L., ALARCÓN, M., DÍAZ-MAROTO, I. J., PÉREZ-COELHO, S., & DÍAZ-MAROTO, M. C. Fingerprints of acacia aging treatments by barrels or *chips* based on volatile profile, sensorial properties, and multivariate analysis. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 98(15), 5795–5806, 2018.

BALCEREK, M., PIELECJ-PRZYBYLSKA, K., DZIEKONSLA-KUBCZAK, U., PATELSKI, P., & STRAK, E. Changes in the chemical composition of plum distillate during maturation with oak *chips* under different conditions. **Food Technology and Biotechnology**, 55(3), 333–359, 2017.

BEVAN, A. Mediterranean containerization. **Current Anthropology**, 55(4), 387–418, 2014.

CANAS, S., CALDEIRA, I., ANJOS, O., & BELCHIOR, A. P. 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, 2019.

CANO-LÓPEZ, M., LÓPEZ-ROCA, J. M., PARDO-MINGUEZ, F., & GÓMEZ PLAZA, E. Oak barrel maturation vs. micro-oxygenation: Effect on the formation of anthocyanin-derived pigments and wine colour. **Food Chemistry**, 119(1), 191–195, 2010.

CAREW, A. L., CLOSE, D. C., & DAMBERGS, R. G. Yeast strain affects phenolic concentration in Pinot noir wines made by microwave maceration with early pressing. **Journal of Applied Microbiology**, 118(6), 1385–1394, 2015.

CARPENA, M., PEREIRA, A. G., PRIETO, M. A., & SIMAL-GANDARA, J. Wine aging technology: Fundamental role of wood barrels. **Foods**, 9(9), 1–25, 2020.

CARVALHO MESQUITA, T., EVANGELISTA VASCONCELOS SCHIASSI, M. C., TEIXEIRA LAGO, A. M., CARELI-GONDIM, Í., MESQUITA SILVA, L., DE AZEVEDO LIRA, N., NUNES CARVALHO, E., & DE OLIVEIRA LIMA, L. C. Grape juice blends treated with gamma irradiation evaluated during storage. **Radiation Physics and Chemistry**, 168, 108570, 2020.

CASASSA, L. F., SARI, S. E., BOLCATO, E. A., & FANZONE, M. L. Microwave-assisted extraction applied to merlot grapes with contrasting maturity levels: Effects on phenolic chemistry and wine color. **Fermentation**, 5(1), 2019.

CERDÁN, T. G., RODRÍGUEZ MOZAZ, S., & ANCÍN AZPILICUETA, C. Volatile composition of aged wine in used barrels of French oak and of American oak. **Food Research International**, 35(7), 603–610, 2002.

CHANG, A. C. The effects of gamma irradiation on rice wine maturation. **Food Chemistry**, 83(3), 323–327, 2003.

CHANG, A. C. The effects of different accelerating techniques on maize wine maturation. **Food Chemistry**, 86(1), 61–68, 2004.

CHANG, C. K., KO, W. C., CHEN, Y. A., CHAN, Y. J., CHENG, K. C., LAI, P. S., & HSSIEH, C. W. Evaluation of using high-pressure homogenization technology in enhancing the aroma synthesis of sorghum spirits. **Lwt**, 105, 314–320, 2019.

CHEMAT, F., ROMBAUT, N., MEULLEMIESTRE, A., TURK, M., PERINO, S., FABIANO-TIXIER, A. S., & ABERT-VIAN, M. Review of Green Food Processing techniques. Preservation, transformation, and extraction. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, 41, 357–377, 2017.

CHEMAT, F., ROMBAUT, N., SICAIRE, A. G., MEULLESMIESTRE, A., FABIANO-TIXIER, A. S., & ABERT-VIAN, M. Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, 34, 540–560, 2017.

CLODOVEO, M. L., DIPALMO, T., RIZZELLO, C. G., CORBO, F., & CRUPI, P. Emerging technology to develop novel red winemaking practices: An overview. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, 38, 41–56, 2016.

DEL FRESNO, J.M., LOIRA, I., MORATA, A., GONZÁLEZ, C., SUÁREZ-LEPE, J.A., & Cuerda, R. Application of ultrasound to improve lees ageing processes in red wines, **Food Chemistry**, 261, 157–163, 2018.

DEL POZO, A. G., AROZARENA, Í., NORIEGA, M. J., NAVARRO, M., & CASP, A. Short- and long-term effects of micro-oxygenation treatments on the colour and phenolic composition of a Cabernet Sauvignon wine aged in barrels and/or bottles. **European Food Research and Technology**, 231(4), 589–601, 2010.

DELGADO-GONZÁLEZ, M. J., SÁNCHEZ-GUILLÉN, M. M., GARCÍA-MORENO, M. V., RODRÍGUEZ-DODERO, M. C., GARCÍA-BARROSO, C., & GUILLÉN- SÁNCHEZ, D. A.

Study of a laboratory-scaled new method for the accelerated continuous ageing of wine spirits by applying ultrasound energy. **Ultrasonics Sonochemistry**, 36, 226–235, 2017.

DHARMARATHNE, L., ASHOKKUMAR, M., & GRIESER, F. On the Generation of the Hydrated Electron during the Sonolysis of Aqueous Solutions. **J. Phys. Chem. A**, 117, 2409–2414(2), 2013.

DUMITRIU, G. D., TEODOSIU, C., GABUR, I., COTEA, V. V., PEINADO, R. A., & de LERMA, N. L. Evaluation of aroma compounds in the process of wine ageing with oak *chips*. **Foods**, 8(12), 1–19, 2019.

ESPITIA-LÓPEZ, J., ESCALONA-BUNEDÍA, H. B., LUNA, H., & VERDE-CALVO, J. R. Multivariate study of the evolution of phenolic composition and sensory profile on mouth of Mexican red Merlot wine aged in barrels vs wood *chips*. **CyTA-Journal of Food**, 13, 26-31 2014

GARCÍA MARTÍN, J. F., & SUN, D. W. Ultrasound and electric fields as novel techniques for assisting the wine ageing process: The state-of-the-art research. **Trends in Food Science and Technology**, 33(1), 40–53, 2013.

GARDE-CERDÁN, T., & ANCÍN-AZPILICUETA, C. Review of quality factors on wine ageing in oak barrels. **Trends in Food Science and Technology**, 17(8), 438–447, 2006.

GÓMEZ-PLAZA, E., & CANO-LÓPEZ, M. A review on micro-oxygenation of red wines: Claims, benefits and the underlying chemistry. **Food Chemistry**, 125, 1131–1140, 2011.

HAN, G., WEBB, M. R., & WATERHOUSE, A. L. Acetaldehyde reactions during wine bottle storage. **Food Chemistry**, 290, 208–215, 2019.

JAMBRAK, R. A.; ŠIMUNEK, M.; ZEKO, A.; HERCEG, Z.; VUKUSIC, T. Antioxidant, quality and electronic tongue sensory parameters of thermosonicated blueberry nectar. **Innov. Food Sci. Emerg. Technol.**, 44, 202–211, 2017.

JIA, W., LI, Y., DU, A., FAN, Z., ZHANG, R., SHI, L., LUO, C., FENG, K., CHANG, J., & CHU, X. Foodomics analysis of natural aging and gamma irradiation maturation in Chinese distilled Baijiu by UPLC-Orbitrap-MS/MS. **Food Chemistry**, 315, September, 2020.

JORDÃO, A. M., CORREIA, A. C., DELCAMPO, R., & GONZÁLEZ SANJOSÉ, M. L. Antioxidant capacity, scavenger activity, and ellagitannins content from commercial oak pieces used in winemaking. **European Food Research and Technology**, 235(5), 817–825, 2012.

LACROIX, M., & OUATTARA, B. Combined industrial processes with irradiation to assure innocuity and preservation of food products - A review. **Food Research International**, 33(9), 719–724, 2000.

LAQUI-ESTAÑA, J., LÓPEZ-SOLÍS, R., PEÑ-NEIRA, Á., MEDEL-MARABOLÍ, M., & OBREQUE-SLIER, E. Wines in contact with oak wood: the impact of the variety (Carménère and Cabernet Sauvignon), format (barrels, *chips* and staves), and aging time on the phenolic composition. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 99, 436-446, 2018.

LIN, J. Y., WU, Y. J., HSIAO, Y. T., & WANG, C. Y. Acceleration of the ageing process in mei (*Prunus mume* Siebold) liqueur by high hydrostatic pressure treatment. **International Journal of Food Science and Technology**, 56(4), 2030–2040, 2021.

LIN, Z. R., ZENG, X. A., YU, S. J., & SUN, D. W. Enhancement of Ethanol-Acetic Acid Esterification Under Room Temperature and Non-catalytic Condition via Pulsed Electric Field Application. **Food and Bioprocess Technology**, 5(7), 2637–2645, 2012.

LLAUDY, M. D. C., CANALS, R., GONZÁLEZ-MANZANO, S., CANALS, J. M., SANTOS-BURLGA, C., & ZAMORA, F. Influence of micro-oxygenation treatment before oak aging on phenolic compounds composition, astringency, and color of red wine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 54(12), 4246–4252, 2006.

LUKIĆ, K., ČURKO, N., TOMASEVIC, M., & GANIC, K. K. Phenolic and aroma changes of red and white wines during aging induced by high hydrostatic pressure. **Foods**, 9(8), 2020.

MARTÍNEZ, J. M., DELSO, C., MAZA, M. A., ÁLVAREZ, I., & RASO, J. Pulsed electric fields accelerate release of mannoproteins from *Saccharomyces cerevisiae* during aging on the lees of Chardonnay wine. **Food Research International**, July, 2018.

MIRANDA, M.B.D.; HORII, J.; ALCARDE, A.R. Estudo do Efeito da Irradiação Gamma (60Co) na Qualidade da Cachaça e no Tonel de Envelhecimento. **Food Sci. Technol.**, 26, 772–778, 2006.

MOSEDALE, J. R., & PUECH, J. L. Wood maturation of distilled beverages. **Trends in Food Science and Technology**, 9(3), 95–101, 1998.

MUÑOZ GARCÍA, R., SIMANCAS, R. O., DÍAZ-MAROTO, M. C., ALAÑÓN PARDO, M. E., & PÉREZ-COELLO, M. S. Effect of microwave maceration and SO₂ free vinification on volatile composition of red wines. **Foods**, 10(6), 2021.

NOCERA, A., ROCARDO-DA-SILVA, J. M., & CANAS, S. Antioxidant activity and phenolic composition of wine spirit resulting from an alternative ageing technology using micro-oxygenation: A preliminary study. **Oeno One**, 54(3), 485–496, 2020.

OJHA, K. S., MASON, T. J., O'DONNELL, C. P., KERRY, J. P., & TIWARI, B. K. Ultrasound technology for food fermentation applications. **Ultrasonics Sonochemistry**, 34, 410–417, 2017.

PEREZ-PRIETO, L. J., DE LA HERA-ORTS, M. L., LÓPEZ-ROCA, J. M., FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, J. I., & GÓMEZ-PLAZA, E. Oak-matured wines: Influence of the characteristics of the barrel on wine colour and sensory characteristics. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 83(14), 1445–1450, 2003.

PUÉRTOLAS, E., SSLDAÑA, G., ÁLVAREZ, I., & RASO, J. Effect of Pulsed Electric Field Processing of Red Grapes on Wine Chromatic and Phenolic Characteristics during Aging in Oak Barrels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 58(4), 2351–2357, 2010.

RODRÍGUEZ-SOLANA, R., RODRÍGUEZ-FREIGEDO, S., SALGADO, J. M., DOMÍNGUEZ, J. M., & CORTÉS-DIÉGUEZ, S. Optimisation of accelerated ageing of grape marc distillate on a micro-scale process using a Box–Behnken 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, 2017.

RODRIGUEZ MADRERA, R., GARCIA HEVIA, A., & SUÁREZ VALLES, B. Comparative study of two aging systems for cider brandy making. Changes in chemical composition. **LWT - Food Science and Technology**, 54(2), 513–520, 2013.

RODRÍGUEZ MADRERA, R., SUÁREZ VALLES, B., DIÑEIRO GARCÍA, Y., DEL VALLE ARGÜELLES, P., & PICINELLI LOBO, A. Alternative Woods for Aging Distillates-An Insight into Their Phenolic Profiles and Antioxidant Activities. **Food Sci. Biotechnol**, 19(4), 1129–1134, 2010.

ROULLIER-GALL, C., SIGNORET, J., COELHO, C., HEMMLER, D., KAJDAN, M., LUCIO, M., SCHÄFER, B., GOUGEON, R. D., & SCHMITT-KOPPLIN, P. Influence of regionality and maturation time on the chemical fingerprint of whisky. **Food Chemistry**, 323, 2020.

SANTOS, L. M. R., OLIVEIRA, F. A., FERREIRA, E. H. R., & ROSENTHAL, A. Application and possible benefits of high hydrostatic pressure or high-pressure homogenization on beer processing: A review. **Food Science and Technology International**, 23(7), 561–581, 2017.

SANTOS, M. C., NUNES, C., JOURDES, M., TEISSEDE, P. L., RODRIGUES, A., AMADO, O., SARAIVA, J. A., & COIMBRA, M. A. Evaluation of the potential of high pressure technology as an enological practice for red wines. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, 33, 76–83, 2016.

SAULIS, G. Electroporation of cell membranes: The fundamental effects of pulsed electric fields in food processing. **Food Engineering Reviews**, 2(2), 52–73, 2010.

SCHWARZ, M., RODRÍGUEZ, M. C., SÁNCHEZ, M., GUILLÉN, D. A., & BARROSO, C. G. Development of an accelerated aging method for Brandy. **LWT - Food Science and Technology**, 59(1), 108–114, 2014.

SHYR, J. J., & YANG, S. H. Acceleration of the Aging Process in Coffee Liqueur by Ultrasonic Wave Treatment. **Journal of Food Processing and Preservation**, 40(3), 502–508, 2016.

VALDÉS, M. E., RAMÍREZ, R., MARTÍNEZ-CAÑAS, M. A., FRUTOS-PUERTO, S., & MORENO, D. Accelerating aging of white and red wines by the application of hydrostatic high pressure and maceration with holm oak (*Quercus ilex*) chips. influence on physicochemical and sensory characteristics. **Foods**, 10(4), 2021.

YAN, Y. Y., ZHANG, Q. A., LI, E. C., & ZHANG, Y. F. Ions in wine and their relation to electrical conductivity under ultrasound irradiation. **Journal of AOAC International**, 100(5), 1516–1523, 2017.

YANG, N., HUANG, K., LYU, C., & WANG, J. Pulsed electric field technology in the manufacturing processes of wine, beer, and rice wine: A review. **Food Control**, 61, 28–38, 2016.

YUAN, J. F., CHEN, Z. Y., WANG, D. H., GONG, M. G., & QIU, Z. J. Microwave-induced free radicals production in red wine and model wine by electron paramagnetic resonance spin trapping. **Journal of Food Processing and Preservation**, 45(5), 1–7, 2021.

YUAN, J. F., WANG, T. T., CHEN, Z. Y., WANG, D. H., GONG, M. G., & LI, P. Y. Microwave irradiation: impacts on physicochemical properties of red wine. **CYTA - Journal of Food**, 18(1), 281–290, 2020.

ZHANG, B., ZENG, X., TIE, W., SUN, D., & CAI, J. Effects of electric field treatments on phenol compounds of brandy aging in oak barrels. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, 20, 106–114, 2013.

ZHANG, B., CAI, J., DUAN, C. Q., REEVES, M. J., & HE, F. A review of polyphenolics in oak woods. **International Journal of Molecular Sciences**, 16(4), 6978–7014, 2015.

ZHANG, Q. A., & WANG, T. T. Effect of ultrasound irradiation on the evolution of color properties and major phenolic compounds in wine during storage. **Food Chemistry**, 234, 372–380, 2017.

ZHENG, X., ZHANG, M., FANG, Z., & LIU, Y. Effects of low frequency ultrasonic treatment on the maturation of steeped greengage wine. **Food Chemistry**, 162, 264–269, 2014.

ŽULJ, M.M., BANDIC, L. M., BUJAK, I. T., PUHELEK, I., JEROMEL, A., & MIHALJEVIC, B. Gamma irradiation as pre-fermentative method for improving wine quality. **LWT - Food Science and Technology**, 101(October 2018), 175–182, 2019.

CAPÍTULO 2. AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA, FENÓLICA E SENSORIAL DE DIFERENTES LICORES DE MAÇÃ MATURADOS UTILIZANDO BAGAÇO DE MAÇÃ DESIDRATADO E *CHIPS* DE MADEIRA

RESUMO

Valorizar a maçã como matéria-prima e seus subprodutos como o bagaço, no desenvolvimento de produtos e bebidas inovadoras, contribui com a cadeia produtiva desta fruta. O objetivo deste capítulo foi avaliar características físico-químicas, perfil de compostos fenólicos, variações nos atributos sensoriais de licor de maçã, utilizando bagaço imobilizado na formulação e *chips* de carvalho pré-tratados com dispositivo ultrassônico para a etapa de maturação deste licor. Diferentes licores foram produzidos, variando a formulação utilizando suco despectinizado; suco integral + enzima pectinolítica, com suco integral + enzima pectinolítica + bagaço, todos com concentração final de açúcar em 100 g/L e teor alcoólico de 20°GL, aproximadamente. Todos receberam *chips* de madeira carvalho sem queima, para maturação durante 120 dias. Uma parte dos *chips* recebeu pré-tratamento com dispositivo ultrassônico e outra parte foi adicionada aos licores sem ultrassom. Para cada grupo de licores, um licor foi definido como controle (sem adição de *chips* de madeira). Foram realizadas análises físico-químicas, de cor e perfil fenólico no início e final do período de envelhecimento. Análises de fenóis totais e atividade antioxidante foram realizadas mensalmente. Análise sensorial também foi aplicada utilizando a metodologia JAR juntamente com aceitabilidade. Os resultados evidenciaram que os licores elaborados com suco despectinizado apresentaram os maiores valores de fenóis totais (191,03 mg EAC/L) e atividade antioxidante (1001,32 $\mu\text{mol TE/L}$ por DPPH, 1376,70 por FRAP e 1857,41 $\mu\text{mol TE/L}$ por ABTS). O composto ácido gálico apresentou forte correlação com a atividade antioxidante, e sua origem são os cubos de madeira. Os licores que receberam bagaço na formulação apresentaram acréscimo na densidade devido a incorporação de açúcares que foram transferidos do bagaço para os licores. O composto 5-HMF foi identificado e quantificado com uma quantidade superior e significativa nos licores que receberam bagaço, quando comparando com os demais. Os licores que receberam bagaço, ao final do período de maturação, apresentaram alta luminosidade ($L^* = 96,1$) e com tom de amarelo claro ($b^* = 35,31$). Os demais licores apresentaram índices colorimétricos com maiores valores de a^* (0,62 e -1,35) e menores de h° ($h^\circ = 89, 92$). A ação do dispositivo ultrassônico sob os *chips* de madeira, foi evidenciada com acréscimo em 3% de fenóis totais e de 5% em atividade antioxidante quando comparados com o licor que recebeu *chips* sem ultrassom. A análise sensorial determinou a preferência dos julgadores pelo licor que utilizou na formulação suco integral e enzima pectinolítica com 75,8% de aceitabilidade em contraponto com os licores formulados com bagaço. Por fim, formular os licores com suco despectinizado contribui com maior intensidade de cor e maturar os licores com *chips* de madeira pré-tratados com dispositivo ultrassônico contribuiu para incorporação de compostos melhorando a concentração de fenóis totais e aumentando a atividade antioxidante. O bagaço de maçã evidenciou forte aptidão para biomassa na extração do composto 5-Hidroximetilfurfural.

2.1 INTRODUÇÃO

Desenvolver um licor de maçã envelhecido com *chips* de madeira é inovador, por se tratar de um produto inexistente no mercado brasileiro. A bebida licor geralmente é obtido através do processo de maceração ou através de mistura de seus constituintes. A utilização de frutas sem valor comercial para o consumo *in natura* ou subprodutos do processamento de frutas na produção de licores, é uma oportunidade de aproveitamento e valorização da cadeia produtiva da fruticultura (Leonarski *et al.*, 2020, Oliveira *et al.*, 2020).

O bagaço de maçã é o principal subproduto obtido no processamento do suco de maçã, milhões de toneladas são geradas em todo o mundo a cada ano. O bagaço contém importantes nutrientes e compostos como carboidratos, compostos fenólicos, fibras dietéticas e minerais. (Antonic *et al.*, 2020). Esses compostos podem ser recuperados do bagaço de maçã, podendo ser utilizados em produtos alimentícios como também bebidas alcoólicas, como licor de maçã, para melhorar seus benefícios à saúde e valores comerciais (Lyu *et al.*, 2020).

O processo de envelhecimento é uma das práticas mais importantes na produção de bebidas alcoólicas envelhecidas (Alañón *et al.*, 2011). O papel da madeira é crucial, envolvendo vários fenômenos físico-químicos (de natureza aditiva e subtrativa entre os compostos fenólicos), aumentando a complexidade do aroma, melhorando o sabor com a redução da adstringência e contribuindo com alteração de cor desejável (Canas *et al.*, 2020).

Na forma tradicional de envelhecer, a bebida alcoólica jovem pode permanecer por longo tempo armazenada, de 1 a 20 anos, em barris de madeira. A continuidade deste processo, com o uso prolongado e sucessivo de barris contribui para reduzir a quantidade de substâncias extraíveis, bem como a taxa de extração desses compostos (Balcereck *et al.*, 2017). Após o esgotamento dessas substâncias, os barris tornam-se descartáveis gerando problemas ambientais. Uma solução encontrada por produtores de bebida para esta questão foi viabilizar o uso de fragmentos desses barris usados ou sobras da tanoaria na etapa de envelhecimento.

Utilizar fragmentos de madeira ao invés de barris, proporciona processos sustentáveis e de menor custo como também a possibilidade de acelerar a etapa de envelhecimento de bebidas. Estudos disponíveis mostraram que o ultrassom, combinado ou não com fragmentos (*chips*) de carvalho, pode afetar de forma positiva a qualidade do vinho, mantendo as características de sabor de vinhos envelhecidos tradicionalmente, mas em um tempo mais curto (Zhang *et al.*, 2020).

O objetivo deste capítulo foi avaliar a contribuição de bagaço de maçã na formulação de licor, a aplicação de dispositivo ultrassônico no pré-tratamento dos *chips* de madeira, como também diferentes formulações do licor utilizando suco integral e suco despectinizado de maçã.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1 Materiais e reagentes

As maçãs da cultivar Gala foram adquiridas no comércio local da cidade de Ponta Grossa, Paraná, Brasil. O destilado de álcool de cereais com grau alcoólico de 97% (Farmácia Fleming, Paraná, Brasil) foi utilizado na fabricação do licor. Os *chips* de 1cm³ foram de madeira de carvalho (*Quercus spp.*) sem queima (Dornas Havana, Taiobeiras, Minas Gerais, Brasil). Enzima pectinase (Pectinex® Ultra Clear, LNF Latino Americana, Novozymes, Brasil) foi utilizada na elaboração de alguns licores.

Os reagentes necessários foram: Trolox (6 -hidroxi - 2,5,7,8 - tetrametilcromano - 2-ácido carboxílico), TPTZ (2,4,6-tripiridil-s-triazina) e DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil), ABTS (2,2'-Azino-bis (ácido 3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico), Folin-Ciocalteu da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha).

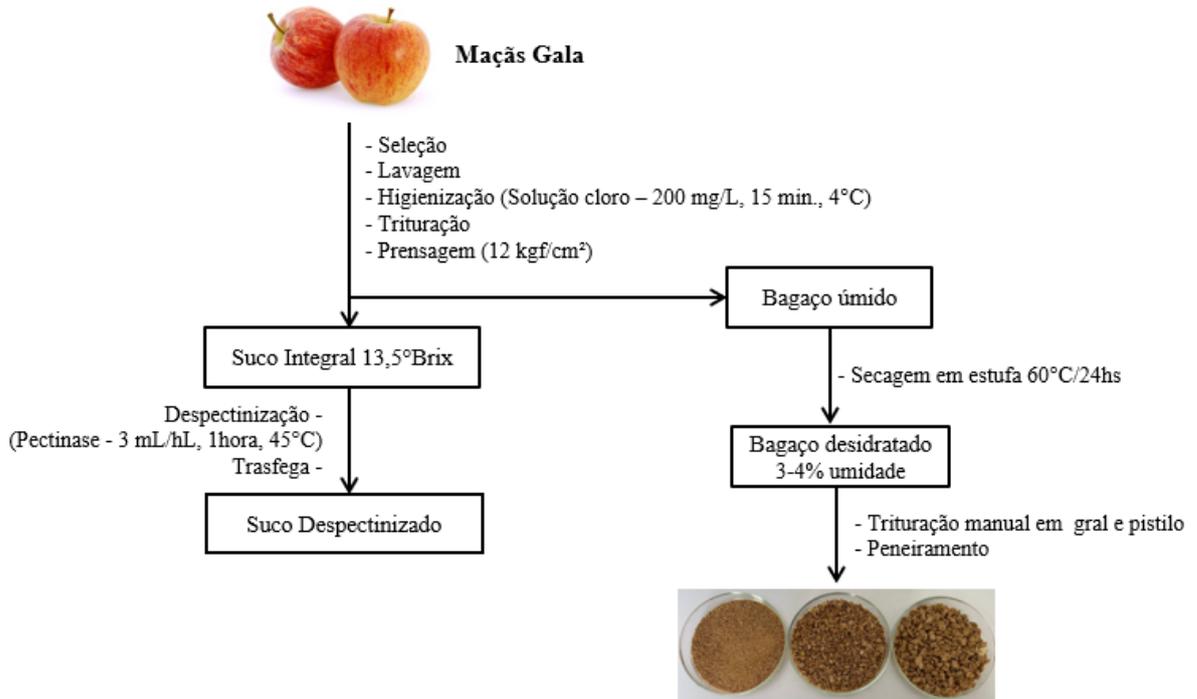
Como padrões para o perfil fenólico foram utilizados ácido 5-cafeoilquínico (ácido clorogênico), ácido *p*-cumárico, ácido cafeico, ácido ferúlico, floridzina, ácido siríngico, vanilina, ácido vanílico, siringaldeído, coniferaldeído, furfural, 5-hidroximetilfurfural, ácido gálico e ácido elágico adquiridos da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha). Os solventes utilizados para dissolver amostras e preparação de fase móvel para análises cromatográficas foram metanol 99,8%, ácido acético adquiridos da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha).

2.2.2 Métodos

2.2.2.1 Processamento de suco de maçã e bagaço

As maçãs (35,5 kg) foram selecionadas, lavadas e sanitizadas com hipoclorito de sódio (Pury Vitta®, Meneghetti, São Paulo, Brasil) 200 mg/L durante 15 min a 4 °C e enxaguadas em água potável (Gomes *et al.*, 2014). Posteriormente foram trituradas e prensadas à frio (Triturador Prensa AGM Máquinas, RS, Brasil), obtendo o suco integral e bagaço úmido, conforme Figura 2.1. O rendimento do suco integral foi de 75,2% e 19,4 % de bagaço úmido.

Figura 2.1. Fluxograma de obtenção de suco integral/despectinizado e bagaço de maçã



O volume de bagaço gerado foi desidratado em estufa a 60 °C com circulação de ar de convecção forçada na direção horizontal (MARCONI MA-035, SP, Brasil), por aproximadamente 24 horas. O bagaço desidratado (3% umidade) foi triturado manualmente no moinho por pistilo e padronizado em 3 tamanhos: grosso (retido no mesh 5); médio (retido no mesh 14) e fino (passou no mesh 14) (Figura 2.1). O bagaço desidratado foi porcionado (40 g) e acondicionado em embalagens confeccionadas de tecido fino (100% poliéster) com esferas de vidro para manter o bagaço no fundo do recipiente, durante etapa de maturação do licor de maçã, conforme Figura 2.2 (Bortolini *et al.*, 2020).

Figura 2.2. Acondicionamento do bagaço desidratado (40 g)



2.2.2.2 Testes preliminares com bagaço desidratado

Testes prévios com bagaço desidratado foram realizados a fim de determinar qual granulometria seria mais adequada ao experimento e também a necessidade de aplicar ou não previamente tratamento com dispositivo ultrassônico no bagaço, antes de adicionar ao licor de maçã. A intenção dos testes prévios foi para verificar as possíveis concentrações de compostos fenólicos que seriam extraídas para o licor com a influência da granulometria ou tratamento com US. Foi utilizado dispositivo ultrassônico (SONICS Vibra-Cell modelo VCX750, Newtown, USA), com 750 W de potência, 20 kHz de frequência, 70% de amplitude e probe de 25 mm. Durante a aplicação do tratamento ultrassônico, cada granulometria foi testada com 10 g de bagaço imersos diretamente em 100 mL de solução alcoólica padrão a 97 °GL (sem imobilizar), durante 30 minutos, a 25 °C.

Amostras foram coletadas com 10, 20 e 30 min e após 1 e 2 horas de descanso. Foram realizadas análises de fenóis totais e atividade antioxidante por DPPH.

2.2.2.3 Experimento com licores de maçã

Foram produzidos licores de maçã (800 mL) com 3 variações na formulação. Na primeira variação foi utilizado suco despectinizado, na segunda suco de maçã integral + enzima pectinolítica e na terceira suco integral + enzima pectinolítica + bagaço imobilizado (40 g). As proporções utilizadas de álcool de cereais : água destilada : suco integral foram de (1:0,27:0,07, v/v/v), a fim de obter um licor com concentração final de 100 g/L de açúcar e 20 °GL de álcool.

Para o processo de maturação foi realizada a adição de *chips* de madeira de carvalho, de 1 cm³, sem queima, na dosagem de 5 g/L, variando a condição inicial desses *chips*, com e sem pré-tratamento com US, antes da introdução nos licores (Delgado-González *et al.*, 2017; Balcersek *et al.*, 2017; Dumitriu *et al.*, 2016).

Para o tratamento de US nos *chips* foi utilizado dispositivo ultrassônico (SONICS Vibra-Cell modelo VCX750, Newtown, USA), com 750 W de potência, 20 kHz de frequência, 90% de amplitude e probe de 25 mm. Durante a aplicação dos tratamentos ultrassônicos, os *chips* ficaram imersos em 100 mL de solução alcoólica padrão a 20 °GL, durante 1 hora, a 25 °C. Após o pré-tratamento dos *chips*, esta solução foi descartada. Os *chips* sem tratamento foram adicionados aos licores sem imersão em solução alcoólica previamente (Krüger, 2020).

No primeiro dia (tempo inicial) de produção dos licores foram determinados os teores de fenóis totais, perfil fenólico, atividade antioxidante, acidez total, pH, densidade, teor alcoólico, teor de açúcar e cor.

A formulação com suco despectinizado (Grupo I) foram elaborados 2 licores: 1 licor controle sem madeira e um licor recebeu *chips* pré-tratados com US. Para a formulação com suco integral e enzima (Grupo II), foram elaborados 3 licores: 1 licor controle (sem madeira), 1 licor com *chips* pré-tratados com US e 1 licor com *chips* sem US. Para a formulação com suco integral, enzima e bagaço immobilizado (Grupo III), foram elaborados 3 licores: 1 licor controle (sem madeira e com bagaço), 1 licor com *chips* pré-tratados com US e bagaço immobilizado e 1 licor com *chips* sem US e bagaço immobilizado. A Figura 2.3 demonstra esquema das formulações e maturação dos licores, exemplificando os experimentos.

Figura 2.3. Esquema de formulações e maturação de licores de maçã



Fonte: a autora

Ao total, oito condições diferentes foram testadas, originando oito licores diferentes:

Grupo I (GI)

Licor 1 (L1) – Licor controle. Sem adição de madeira (com suco despectinizado)

Licor 2 (L2) – *chips* **com** pré-tratamento US (com suco despectinizado)

Grupo II (GII)

Licor 3 (L3) – Licor controle. Sem adição madeira (suco integral+enzima)

Licor 4 (L4) – *chips* **com** pré-tratamento US (suco integral+enzima)

Licor 5 (L5) – *chips* **sem** pré-tratamento US (suco integral+enzima)

Grupo III (GIII)

Licor 6 (L6) – Licor controle. Sem adição madeira (suco integral+enzima+bagaço)

Licor 7 (L7) – *chips com* pré-tratamento US (suco integral+enzima+bagaço)

Licor 8 (L8) – *chips sem* pré-tratamento US (suco integral+enzima+bagaço)

Posteriormente, esses oito licores (Figura 2.4), foram monitorados periodicamente, até finalizar 120 dias de processo de maturação.

Figura 2.4. Imagem dos licores elaborados no tempo inicial



Fonte: a autora.

2.2.2.4 Perfil de açúcares por CLAE

Os açúcares glicose, frutose e sacarose, foram determinados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), Alliance 2695 (Waters, Milford, MA, EUA). O sistema possui uma bomba quaternária, degaseificador, injetor automático e detector de índice de refração 2414 (Waters, Milford, MA, EUA). A separação ocorreu em coluna Aminex HPX-87H (300 x 7,8 mm), eluição foi a 30 °C (coluna e detector), com taxa de fluxo de 0,5 mL/min, usando ácido sulfúrico 5 mM como fase móvel. As amostras de licor de maçã foram diluídas 1:10 (v/v) com água ultrapura e depois filtrada através de um filtro de seringa de nylon de 0,22 µm (Filtrilo, Colombo, Paraná, Brasil) (Santos *et al.*, 2018).

As concentrações foram calculadas a partir de uma curva padrão de sacarose ($S=1,25 \times 10^{-7} \times \text{área} - 0,0104$; $R^2 = 0,9913$); de glicose ($G= 1,11 \times 10^{-7} \times \text{área} + 0,0041$; $R^2 = 0,9925$) e de frutose ($F=1,11 \times 10^{-7} \times \text{área} + 0,0083$; $R^2 = 0,9926$); previamente preparadas e os resultados foram expressos em gramas por litro de licor (g/L). Todas as determinações foram realizadas em triplicata. A determinação de açúcar total (g/L) foi obtida a partir da soma das concentrações das frações de sacarose, glicose e frutose.

2.2.2.5 *Análise de acidez total e pH*

A acidez total foi determinada por titulação com NaOH 0,1 M, utilizando fenolftaleína 1% como indicador. O resultado foi expresso em g de ácido málico/100 mL (IAL, 2008). A análise de pH foi realizada em pHmetro (Tecnal, modelo Tec-3MP, Piracicaba, São Paulo, Brasil).

2.2.2.6 *Análise do teor alcoólico*

O teor de álcool etílico foi determinado a partir da destilação de 25 mL de amostra em Micro Destilador de água TE-012 (TECNAL, Piracicaba, São Paulo, Brasil), e posteriormente determinado em densímetro eletrônico (Density Meter DMA 4500M, Anton Paar, Graz, Áustria), e expresso em % v/v.

2.2.2.7 *Análise de Densidade*

A densidade dos licores foi medida em densímetro eletrônico (Density Meter DMA 4500M, Anton Paar, Graz, Áustria), e expressa em g/cm³.

2.2.2.8 *Análise de cor*

Os resultados foram expressos nas coordenadas do espaço de cores da Comissão Internacional d'Eclairage (CIE) L*, a* e b*. As amostras de licor foram analisadas em colorímetro digital (CM-5-ID, KONICA MINOLTA, Osaka, Japão). O parâmetro L*, determina a luminosidade (branco = 100 e preto = 0), a* as coordenadas de verde (-a) a vermelho (+a) e b*, coordenadas de azul (-b) a amarelo (+b). O parâmetro Chroma (C*) referente a intensidade de cor, foi calculado pela Equação 1. O parâmetro ângulo Hue (h°) referente a tonalidade, foi calculado pela Equação 2 ou 3.

As diferenças totais de cor (ΔE^*) entre as amostras testadas (após a maturação) e a amostra controle (sem madeira-L1) foram calculadas de acordo com a Equação 4.

$$C^* = (a^2 + b^2)^{1/2} \quad (1)$$

$$h^* = \tan^{-1} (b^*/ a^*) + 180^\circ \text{ quando } a^* < 0 \quad (2)$$

$$h^* = \tan^{-1} (b^*/ a^*) \text{ quando } a^* > 0 \quad (3)$$

$$\Delta E^* = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2} \quad (4)$$

2.2.2.9 Determinação dos compostos fenólicos totais (FT)

O teor de compostos fenólicos totais foi determinado por análise colorimétrica utilizando o reagente de Folin Ciocalteu, como descrito por Singleton e Rossi (1965). As análises foram conduzidas em tubos de ensaio, com adição de 4,2 mL de água destilada, 50 µL dos licores diluídos (1:2) e 250 µL do reativo de Folin Ciocalteu diluído (1:10). Depois de 3 min de reação, 500 µL de carbonato de sódio saturado (20% m/v) foi adicionado nos tubos e agitado por 5 segundos em vortex. As amostras foram mantidas em local escuro por 1 hora, e posteriormente foi efetuada leitura de absorbância em espectrofotômetro (EPOCH microplate spectrophotometer, Bio Tek, USA) a 720 nm. As concentrações foram calculadas a partir de uma curva padrão de ácido clorogênico ($FT = 769,23 \times \text{absorbância} - 10,77$); $R^2 = 0,9954$) previamente preparada e os resultados foram expressos em miligramas equivalentes de ácido clorogênico por litro (mg EAC/L). Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

2.2.2.10 Determinação de Atividade Antioxidante

Métodos *in vitro* podem ser aplicados, permitindo a determinação da atividade antioxidante com base nas propriedades de eliminação de radicais. Ensaio de eliminação de radicais inclui métodos baseados em mecanismos de transferência de átomo de hidrogênio (TAH) ou transferência simples de elétron (TSE). Ensaios de 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH), 2,2'-azino-bis (ácido 3-etilbenzotiazolona-6-sulfônico) (ABTS) e poder antioxidante de redução férrica (FRAP) representam os principais métodos utilizados. Eles produzem resultados comparáveis para a atividade antioxidante visto que a abordagem do método é quase equivalente: uma reação antioxidante com um radical orgânico (ensaio DPPH e ABTS) ou com um complexo de Fe(III) (ensaio FRAP). Além disso, são complementares e, portanto, resultados mais confiáveis/robustos sobre a atividade antioxidante são atingidos. (Oliveira-Alves *et al.*, 2022)

Para a determinação da atividade antioxidante deste trabalho, os métodos utilizados foram o do poder de redução do ferro, FRAP, segundo Benzie e Strain (1996); o método da captura do radical livre DPPH, de acordo com Brand-Willians, Cuvelier e Berset (1995) e o método de descoloração do cátion ABTS, descrito por Re *et al.* (1999), adaptados para o leitor de microplacas, e com leitura de absorbância em espectrofotômetro (EPOCH microplate spectrophotometer, Bio Tek, USA).

No método de FRAP, a medida é baseada no poder de redução dos antioxidantes presentes nos licores, no qual um potencial antioxidante reduz o íon férrico (Fe^{3+}) para o íon

ferroso (Fe^{2+}), formando um complexo azul ($\text{Fe}^{2+}/\text{TPTZ}$), no qual aumenta a absorção a 593 nm. O reagente foi preparado pela mistura do tampão acetato (300 mM, pH 3,6), com uma solução de 10 mM TPTZ em 40 mM HCl, e 20 mM FeCl_3 na proporção de 10:1:1 (v/v/v). Uma alíquota de 20 μL de amostra diluída (1:5), foi colocada em microplaca, seguido de 280 μL do reagente FRAP, recém-preparado. A microplaca com a mistura foi agitada por trinta segundos e mantida no escuro em repouso, por trinta minutos, seguido de leitura das absorbâncias a 593 nm em espectrofotômetro de microplaca. A curva padrão FRAP = $454,54 \times \text{absorbância} - 16,77$; $R^2 = 0,9982$ foi plotada usando diferentes concentrações de Trolox (50-500 $\mu\text{mol/L}$). Os resultados foram expressos em μmol de equivalente de Trolox por litro de licor ($\mu\text{mol TE/L}$). Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

Este método DPPH consiste em determinar a capacidade de doar hidrogênio das moléculas e não produzir reações de oxidação em cadeia ou reagir com radicais livres intermediários. No método foi utilizado 50 μL de amostra diluída (1:5) acrescido de 250 μL do reagente DPPH (125 $\mu\text{mol/L}$), realizando a leitura a 517 nm após o período de trinta minutos em ausência de luz. Uma curva padrão foi plotada usando diferentes concentrações de Trolox (50-350 $\mu\text{mol/L}$), DPPH = $3,69 \times \% \text{ redução} + 15,06$; $R^2 = 0,9988$. Os resultados foram expressos em μmol de equivalente de Trolox por litro de licor ($\mu\text{mol TE/L}$). Todas as determinações foram realizadas em triplicatas. Metanol foi usado com um controle negativo (branco). A atividade de eliminação dos radicais livres (% redução) de cada amostra de licor foi calculada usando a Equação 5.

$$\text{Atividade antioxidante (\% redução)} = [1 - (\text{Abs}_{517\text{amostra}}/\text{Abs}_{517\text{branco}})] \times 100 \quad (5)$$

E para o método de ABTS, as soluções estoques incluíram a solução de ABTS (7 mmol/L) e a solução de persulfato de potássio (2,45 mmol/L), que foram preparadas e misturadas em igual quantidade e deixada reagir por 16 h à temperatura ambiente (25 °C) no escuro. A solução foi então diluída pela mistura de 4 mL da solução de ABTS e completadas até 200 mL de água destilada. Para a análise, 20 μL de amostra diluída (1:5) foi acrescida de 280 μL do reagente ABTS e a mistura foi deixada em repouso no escuro por trinta minutos. Em seguida, a leitura foi efetuada a 734 nm. A curva padrão ABTS = $6,48 \times \% \text{ redução} - 50,38$; $R^2 = 0,9918$, foi plotada usando diferentes concentrações de Trolox (50-500 $\mu\text{mol/L}$). Os resultados foram expressos em μmol de equivalente de Trolox por litro de licor ($\mu\text{mol TE/L}$). Todas as determinações foram realizadas em triplicatas. A atividade de eliminação dos radicais

livres (% redução) de cada amostra de licor foi calculada de forma similar ao DPPH, utilizando a Equação 6.

$$\text{Atividade antioxidante (\% redução)} = [1 - (\text{Abs}_{734\text{amostra}}/\text{Abs}_{734\text{branco}})] \times 100 \quad (6)$$

2.2.2.11 Identificação e quantificação de compostos fenólicos e furânicos individuais

Uma amostra de 50 mL de cada licor, foi concentrada por evaporação sob vácuo (45 °C) em evaporador rotativo (Tecnal TE-211, Piracicaba, SP, Brasil), congelado em ultrafreezer (NUAIRE, NU-9668GC, MN, USA), e posteriormente liofilizada (SL - 404, Solab, Piracicaba, SP, Brasil). As amostras foram reconstituídas com 7 mL de metanol: água (75:25, v/v) e filtradas em filtro de seringa 0,22 µm (Nylon) (Filtrilo, Colombo, Bom, Paraná, Brasil) antes da análise.

A análise de compostos fenólicos individuais foi realizada de acordo com Krüger *et al.* (2024). A identificação e quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em cromatógrafo Nexera-i LC-2040C 3D PLUS (Shimadzu, Tokio, Japão) com análise por software LabSolutions Lite. A separação foi realizada em coluna XTerra MS C₁₈ (4,6 x 250 mm, 5 µm) (Waters, EUA) a 30 °C. A fase móvel foi composta pelo solvente A (ácido acético a 2,0% v/v) e solvente B (metanol/água/ácido acético a 70:28:2 v/v/v). O gradiente a seguir foi aplicado: 5% de B (0 a 19 minutos), 5 a 40% de B (19 a 31 minutos), 40 a 65% de B (31,01–44 min), seguido de uma corrida isocrática a 5% de B (5 min) e recondicionamento da coluna (5% de B, 5 min). A taxa de fluxo foi de 0,9 mL/min.

A identificação dos compostos fenólicos e furânicos foi realizada comparando o tempo de retenção e espectros com os de padrões. A quantificação foi realizada usando as curvas de calibração dos padrões (4, 8, 16, 24, 32 e 40 mg/L). As equações de regressão dos padrões, limite de detecção, limite de quantificação, tempo de retenção, e comprimento de onda usados para quantificar os compostos nas amostras de licores são apresentados na Tabela 2.1 e cromatogramas obtidos (280 e 320 nm) são apresentados na Figura 2.5. Foi utilizada a mesma equação do composto floridzina para o composto floretin-2 xyloglucosídeo, porque não havia reagente padrão para elaborar a curva padrão.

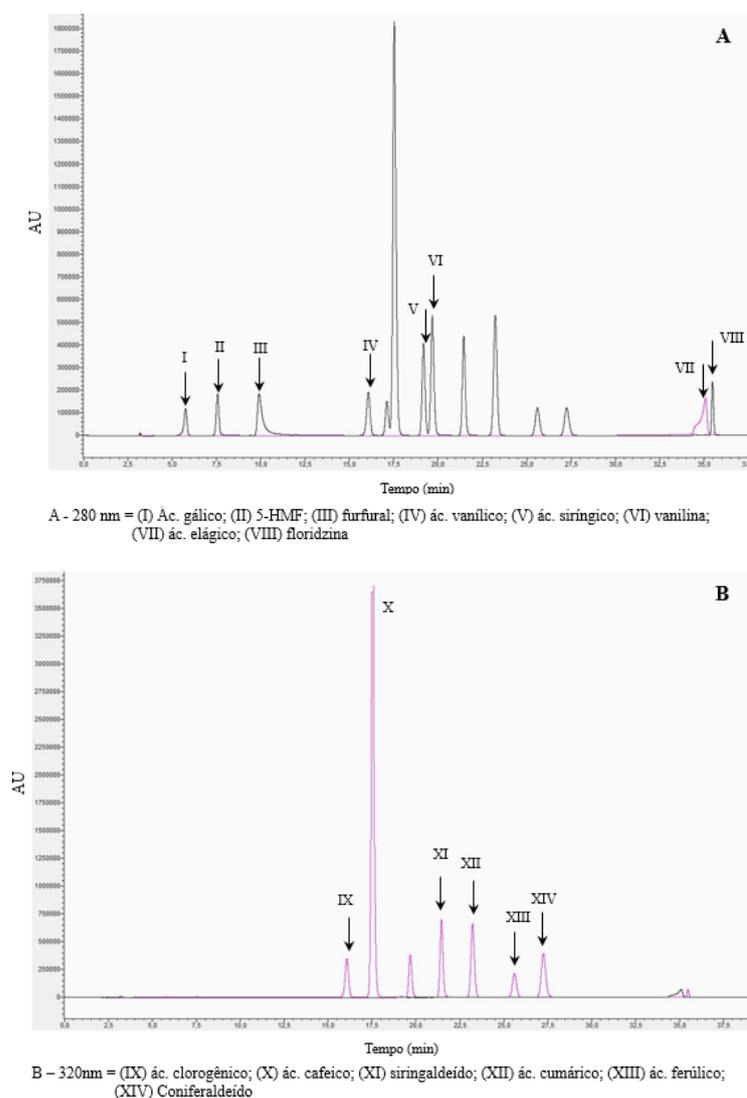
Tabela 2.1. Parâmetros cromatográficos dos compostos analisados por CLAE

Compostos Fenólicos	TR (min)	Banda UV (nm)	Regressão Linear (mg/L)	R ²	LOD (µg/mL)	LOQ (µg/mL)
Ácido gálico	5,7	271	$Y = 32277x - 4623,5$	0,9998	0,06	0,19
5-HMF	7,5	285	$Y = 53706x - 59267$	0,9999	0,11	0,34
Furfural	9,8	275	$Y = 99727x + 3397,1$	0,9997	0,08	0,24
Ácido clorogênico	15,9	325	$Y = 48273x - 46395$	0,9998	0,14	0,43
Ácido vanílico	17,0	260	$Y = 36617x - 3506,6$	0,9998	0,05	0,15
Ácido cafeico	17,5	321	$Y = 113254x - 2 \times 10^6$	0,9885	0,21	0,65
Ácido siríngico	19,0	275	$Y = 97168x + 853,2$	0,9998	0,06	0,18
Vanilina	19,5	280	$Y = 164965x - 14343$	0,9998	0,11	0,35
Siringaldeído	21,3	305	$Y = 165776x - 4100,8$	0,9998	0,13	0,40
Ácido cumárico	23,1	310	$Y = 219324x - 13060$	0,9998	0,15	0,46
Coniferaldeído	27	340	$Y = 133278x - 20651$	0,9998	0,18	0,54
Ácido ferúlico	25,4	322	$Y = 74555x - 13685$	0,9998	0,11	0,34
Ácido elágico	34,4	255	$Y = 72104x - 1987,8$	0,9966	0,85	2,59
Floretin-2 xyloglucosídeo	34,6	285	$Y = 40965x - 5110577$	0,9997	0,10	0,31
Floridzina	35,4	285	$Y = 40965x - 5110577$	0,9997	0,10	0,31

Nota 1: TR = tempo de retenção; LOD = limite de detecção; LOQ = limite de quantificação

Nota 2: 5-HMF = 5-Hidroximetil furfural

Figura 2.5. Cromatogramas dos padrões de compostos fenólicos e furânicos (A-280 e B-320nm)



2.2.2.12 Análise sensorial

A análise sensorial foi iniciada após a aprovação do projeto CAAE 087659919.6.0000.0105 pelo Comitê de Ética em Pesquisa (COEP) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

Para avaliar a percepção dos julgadores pelas formulações elaboradas, foi aplicado o Teste de Aceitabilidade com escala hedônica de 9 pontos, onde a menor nota 1, corresponde ao desgostei extremamente, e a maior nota 9, corresponde ao gostei extremamente (Lawless; Heymann, 2010). Na mesma ficha (Apêndice 2) também foi avaliado escala de ideal para os atributos turbidez, cor, odor álcool, odor madeira, odor fruta, gosto doce, sabor madeira, sabor fruta, residual amadeirado e acidez, com cinco intensidades, variando de muito intenso (nota 5), ideal (nota 3) e pouco intenso (nota 1), para indicar quanto o excesso ou falta de determinado atributo influencia no escore hedônico da aceitabilidade, através da análise de penalidades (Varela; Ares, 2012).

Os licores selecionados para avaliação sensorial foram o L2, L3, L4 e L7. Os licores L2, L4 e L7 apresentaram os melhores resultados de FT e AA de cada grupo (GI, GII e GIII), o L3 é um licor sem adição de *chips* de madeira, para servir de controle.

Antes da análise sensorial as quatro amostras de licor foram mantidas em temperatura de 20 °C. Foram servidos 5 mL de amostra em copos plásticos transparentes e codificados, juntamente com copo de água, uma de cada vez. Um grupo de 63 voluntários não treinados entre 18 e 50 anos de idade foram recrutados e devidamente informados sobre os critérios, cuidados e riscos do experimento. Os voluntários acessaram a ficha de avaliação sensorial (Apêndice 2) via QRcode (Apêndice 1).

2.2.2.13 Análise estatística

Os dados foram apresentados como média e desvio padrão. As diferenças entre as amostras foram avaliadas por meio do teste t-Student ou pela análise de variância (ANOVA, fator único), seguido de teste de médias de Fischer LSD. Os produtos de Pearson (r) foram utilizados para avaliar a força de correlação entre os parâmetros analisados, e foi considerado significativo $p < 0,05$.

Todas as análises estatísticas foram realizadas no software STATISTICA v. 13.2 (Stat-Soft Inc., Tulsa, OK, USA).

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

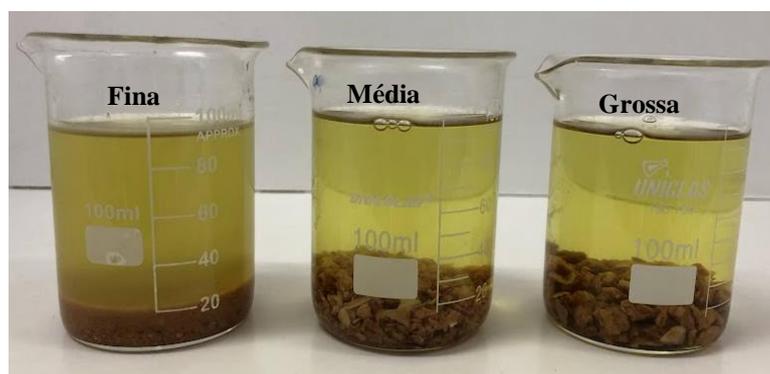
2.3.1. Resultados dos testes preliminares com bagaço desidratado

A aplicação de ultrassom (US) no bagaço proporcionou uma intensificação de extração de compostos fenólicos nas três granulometrias nos tempos 10, 20 e 30 min quando comparando com as amostras sem aplicação de US.

Mas após período de descanso percebeu-se que os valores obtidos de fenóis totais e atividade antioxidante não apresentavam mais diferença significativa, ou seja, ao longo do tempo o bagaço com e sem tratamento US apresentaram a mesma quantidade. Os resultados se equipararam do decorrer do tempo, a ação do US intensifica a extração no início, mas nos bagaços sem aplicação de US o processo de extração se dá de forma mais lenta, alcançando os mesmos valores dos bagaços que foram tratados com US. Devido a este comportamento foi decidido não aplicar US previamente no bagaço, antes de adicionar ao licor.

A granulometria grossa apresentou a menor extração pelo tempo avaliado. A granulometria fina com aplicação de US gerou turvação (Figura 2.6) e redução de atividade antioxidante, provavelmente pela destruição de compostos fenólicos. Com o processo de trituração do bagaço seco, a matriz vegetal das partículas finas, fica mais suscetíveis a ação do US, que também podem causar destruição de compostos (Krüger *et al.*, 2022). A granulometria média foi escolhida para aplicação no experimento.

Figura 2.6. Imagem dos testes preliminares nos bagaços com diferentes granulometrias após aplicação de dispositivo ultrassônico.



Fonte: A autora

2.3.2 Resultados físico-químicos dos licores de maçã

A Tabela 2.2 mostra os resultados obtidos nas análises físico-químicas realizadas no tempo inicial e tempo final de cada licor. Há acréscimo de acidez em todos os licores, mas de forma mais pronunciada nos licores L6, L7 e L8, os quais receberam bagaço imobilizado, assim como uma redução significativa no pH. O acréscimo na acidez pode ser atribuído a alguns fatores como a liberação de ácidos fenólicos da madeira para o licor, da oxidação de ácidos graxos oriundos da madeira como também da oxidação do etanol a acetaldeído e ácido acético (Spaho *et al.*, 2019).

Com relação a densidade, os resultados mais significativos se apresentaram nos licores que receberam bagaço imobilizado comparando com os demais. Isso se deve a transferência de açúcares e pectina presentes no bagaço para o licor.

Os licores do GIII (L6, L7 e L8- receberam bagaço na formulação) apresentaram acréscimo significativo de açúcar total ao final dos 120 dias, de 20 a 30%. Resultado esperado considerando a presença de açúcar na composição do bagaço de maçã. Este acréscimo em açúcar refletiu no aumento de densidade consequentemente.

Uma observação relevante com relação aos açúcares, ao longo do período houve uma hidrólise da sacarose em glucose e frutose, que pode ter ocorrido devido ao meio ácido do licor. Os resultados cromatográficos evidenciam uma alteração das proporções entre os três açúcares, no GI e no GII ocorreu uma redução de sacarose de 11 para 3-4%, um acréscimo em glucose de 17 para 21-23% e acréscimo em frutose de 5%. Já no GIII (que recebeu bagaço na formulação) o componente sacarose não foi detectado, apenas glicose e frutose estavam presentes.

Tabela 2.2. Resultados físico-químicos dos licores de maçã, antes e após o período de envelhecimento.

LICORES									
Análises	Tempo	GI			GII			GIII	
		L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8
pH	Ti	4,06 ^a ± 0,01	4,06 ^a ± 0,01	4,00 ^b ± 0,01	4,00 ^b ± 0,01	4,00 ^b ± 0,01	4,00 ^b ± 0,01	4,00 ^b ± 0,01	4,00 ^b ± 0,01
	Tf	4,19 ^a ± 0,02	4,18 ^b ± 0,01	4,13 ^d ± 0,00	4,13 ^d ± 0,00	4,15 ^c ± 0,01	3,70 ^e ± 0,01	3,70 ^e ± 0,00	3,68 ^f ± 0,01
Acidez, g/100mL	Ti	0,228 ^a ± 0,000	0,228 ^a ± 0,000	0,219 ^b ± 0,004	0,219 ^b ± 0,004	0,219 ^b ± 0,004	0,219 ^b ± 0,004	0,219 ^b ± 0,004	0,219 ^b ± 0,004
	Tf	0,235 ^c ± 0,009	0,248 ^b ± 0,011	0,235 ^c ± 0,009	0,238 ^{bc} ± 0,005	0,241 ^{bc} ± 0,000	0,424 ^a ± 0,009	0,421 ^a ± 0,005	0,421 ^a ± 0,005
Densidade, g/cm ³	Ti	1,016 ^b ± 0,000	1,016 ^b ± 0,000	1,021 ^a ± 0,000	1,021 ^a ± 0,000	1,021 ^a ± 0,000	1,021 ^a ± 0,000	1,021 ^a ± 0,000	1,021 ^a ± 0,000
	Tf	1,018 ^d ± 0,000	1,018 ^d ± 0,001	1,022 ^c ± 0,003	1,020 ^{cd} ± 0,002	1,020 ^{cd} ± 0,002	1,030 ^b ± 0,000	1,033 ^a ± 0,003	1,029 ^b ± 0,001
Açúcar total, g/L	Ti	98,82 ^a ± 0,41	98,82 ^a ± 0,41	99,30 ^a ± 0,62	99,30 ^a ± 0,62	99,30 ^a ± 0,62	99,30 ^a ± 0,62	99,30 ^a ± 0,62	99,30 ^a ± 0,62
	Tf	103,24 ^f ± 0,04	103,49 ^f ± 0,51	109,62 ^d ± 0,55	109,37 ^d ± 0,42	106,75 ^e ± 0,9	123,79 ^b ± 0,09	132,55 ^a ± 0,27	120,73 ^c ± 0,15
sacarose, g/L	Ti	11,65 ± 0,29	11,65 ± 0,29	11,58 ± 0,31	11,58 ± 0,31	11,58 ± 0,31	11,58 ± 0,31	11,58 ± 0,31	11,58 ± 0,31
	Tf	3,27 ± 0,07	4,48 ± 0,27	0,54 ± 0,14	0,69 ± 0,21	0,70 ± 0,16	<LD	<LD	<LD
glucose, g/L	Ti	16,92 ± 0,12	16,92 ± 0,12	17,26 ± 0,16	17,26 ± 0,16	17,26 ± 0,16	17,26 ± 0,16	17,26 ± 0,16	17,26 ± 0,16
	Tf	21,91 ± 0,01	21,57 ± 0,09	24,59 ± 0,08	24,63 ± 0,11	23,97 ± 0,08	30,72 ± 0,03	32,66 ± 0,03	30,01 ± 0,02
frutose, g/L	Ti	70,26 ± 0,04	70,26 ± 0,04	70,46 ± 0,18	70,46 ± 0,18	70,46 ± 0,18	70,46 ± 0,18	70,46 ± 0,18	70,46 ± 0,18
	Tf	78,06 ± 0,08	77,43 ± 0,23	84,49 ± 0,53	84,05 ± 0,13	82,08 ± 0,16	93,07 ± 0,06	99,89 ± 0,24	90,67 ± 0,16

Nota 1: Ti = tempo inicial; Tf = tempo final (120 dias); LD = limite de detecção

Nota 2: Resultados expressos em média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indica diferença significativa (p<0.05) de acordo com teste Fisher LSD

Nota 3: GI – Suco Despectinizado; GII – Suco integral + enzima; GIII - Suco integral + enzima + bagaço

2.3.3. Resultados de fenóis totais, atividade antioxidante e compostos individuais

A tabela 2.3 mostra a evolução dos resultados de fenóis totais (FT) e atividade antioxidante (AA) ao longo dos 120 dias. O L2 apresentou os maiores resultados de FT e AA. Este licor do GI foi formulado com suco despectinizado, seguido do L4, do GII, que foi formulado com suco integral e enzima pectinase. A formulação com suco despectinizado contribuiu com 13% a mais em FT, 20% (DPPH e FRAP) e 10% (ABTS) a mais em AA do que o L4.

Avaliando o pré-tratamento com ultrassom (US) dos *chips*, no caso a diferença entre L4 e L5, é que os *chips* do L4 foram pré-tratados em US, os *chips* adicionados no L5 não foram tratados. Até o 60º dia, os resultados AA do L4 foram superiores ao do L5, 7% superior por DPPH e 10% superior por FRAP. A partir disso, os valores não apresentaram mais diferença significativa (90 e 120º dias). No final da maturação o L4 apresentou 5% mais AA e 3% mais FT. Krüger *et al.* (2024) encontrou resultados superiores em licor de maçã maturado, durante 90 dias, onde os licores que receberam *chips* pré-tratados em dispositivo ultrassônico apresentaram 20% mais AA e 7% a mais em FT, quando comparado com licor que recebeu *chips* sem tratamento US.

Essas diferenças de AA e FT podem ser explicadas pelo fenômeno da cavitação gerada pelo dispositivo ultrassônico, que rompe as paredes celulares ou cria microcanais dentro dos tecidos, que intensifica a penetração do solvente na matriz sólida aumentando a transferência de massa da fase sólida para a líquida (Krüger *et al.*, 2022; Bhargava *et al.*, 2021). Abreu-Naranjo *et al.* (2023) realizou experimento em aguardente de cana, onde os *chips* de carvalho (*Quercus alba*) foram fixados dentro de um tubo de vidro, imerso em banho de US. A combinação de lascas de carvalho branco e energia de ultrassom teve efeito positivo, aumentando o teor de polifenóis.

O L2 que apresentou os melhores resultados, mostra um processo de extração mais intenso até o 90º dia. A partir deste período começa ocorrer redução da AA. Ou seja, provavelmente houve uma redução ou término de extração dos compostos da madeira e também uma oxidação dos compostos presentes na bebida com o passar do tempo. Em termos de tecnologia de bebida o prazo máximo para maturação seria de 90 dias.

Tabela 2.3. Evolução de fenóis totais (mg EAC/L) e atividade antioxidante ($\mu\text{mol TE/L}$) dos licores de maçã durante 120 dias.

Análise	Tempo (dias)	LICORES							
		GI			GII			GIII	
		L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8
FT	0	201,03 ^{Aa} ± 5,48	201,03 ^{Ba} ± 5,48	172,18 ^{Ab} ± 5,08	172,18 ^{Bb} ± 5,08	172,18 ^{Bb} ± 5,08	172,18 ^{Ab} ± 5,08	172,18 ^{Bb} ± 5,08	172,18 ^{Ab} ± 5,08
	30	195,89 ^{ABb} ± 4,87	208,59 ^{ABa} ± 4,76	164,00 ^{Be} ± 7,84	168,59 ^{Be} ± 4,05	171,60 ^{Bde} ± 0,83	153,23 ^{Bf} ± 5,33	182,85 ^{Ac} ± 7,15	179,36 ^{Ad} ± 5,81
	60	190,15 ^{BCb} ± 7,43	207,44 ^{Ba} ± 1,99	143,21 ^{Cf} ± 4,05	175,13 ^{Bc} ± 4,78	166,67 ^{Bd} ± 6,02	123,21 ^{Cg} ± 0,77	152,05 ^{Cc} ± 5,69	143,97 ^{Bf} ± 7,68
	90	185,89 ^{Cb} ± 1,45	209,10 ^{ABa} ± 8,46	139,11 ^{Cd} ± 0,61	171,56 ^{Bc} ± 4,89	169,49 ^{Bc} ± 6,65	111,41 ^{De} ± 7,15	138,72 ^{Dd} ± 2,18	135,64 ^{Bd} ± 6,15
	120	185,62 ^{Cb} ± 2,20	216,03 ^{Aa} ± 4,42	138,99 ^{Cc} ± 0,70	191,03 ^{Ab} ± 11,88	185,26 ^{Ab} ± 10,54	106,41 ^{De} ± 7,16	120,25 ^{Ed} ± 4,80	135,25 ^{Bc} ± 3,85
DPPH	0	1188,48 ^{Aa} ± 24,51	1188,48 ^{Ba} ± 24,51	947,73 ^{Ab} ± 20,86	947,73 ^{Cb} ± 20,86	947,73 ^{Bb} ± 20,86	947,73 ^{Ab} ± 20,86	947,73 ^{Ab} ± 20,86	947,73 ^{Ab} ± 20,86
	30	1045,79 ^{Bb} ± 13,48	1200,89 ^{Ba} ± 16,61	777,42 ^{Cg} ± 20,23	1007,61 ^{Bc} ± 18,55	964,49 ^{Bd} ± 11,70	744,85 ^{Bb} ± 19,41	849,64 ^{Bf} ± 14,39	893,88 ^{Be} ± 24,13
	60	997,81 ^{BCb} ± 72,38	1233,51 ^{Ba} ± 33,54	818,90 ^{Be} ± 8,79	1140,07 ^{Ab} ± 20,22	1062,7 ^{Ac} ± 24,44	599,43 ^{Cg} ± 8,28	789,35 ^{Cef} ± 16,39	748,43 ^{Cf} ± 42,75
	90	960,96 ^{CDc} ± 15,81	1291,84 ^{Aa} ± 47,96	705,44 ^{Dd} ± 30,21	1006,91 ^{Bb} ± 40,64	963,71 ^{Bbc} ± 15,63	343,31 ^{Df} ± 23,78	608,48 ^{De} ± 25,27	627,33 ^{De} ± 24,78
	120	902,55 ^{Dc} ± 44,73	1192,44 ^{Ba} ± 22,60	668,28 ^{Dd} ± 41,05	1001,32 ^{Bb} ± 7,02	939,28 ^{Bc} ± 27,62	331,32 ^{Dg} ± 9,64	551,38 ^{Ef} ± 11,31	603,02 ^{De} ± 11,76
FRAP	0	1540,19 ^{Aa} ± 13,17	1540,19 ^{Ca} ± 13,17	1140,76 ^{Ab} ± 33,32	1140,76 ^{Cb} ± 33,32	1140,76 ^{Cb} ± 33,32	1140,76 ^{Ab} ± 33,32	1140,76 ^{Bb} ± 33,32	1140,76 ^{Bb} ± 33,32
	30	1375,11 ^{Bb} ± 18,59	1633,98 ^{Ba} ± 60,31	1003,86 ^{Be} ± 55,14	1359,20 ^{Bbc} ± 61,50	1255,00 ^{Bd} ± 55,38	1052,95 ^{Be} ± 67,73	1328,52 ^{Abcd} ± 55,77	1279,66 ^{Acd} ± 48,08
	60	1260,11 ^{Cd} ± 59,48	1688,52 ^{ABa} ± 19,93	957,27 ^{BCg} ± 34,49	1481,70 ^{Ab} ± 73,14	1347,05 ^{Ac} ± 43,40	842,50 ^{Ch} ± 26,37	1116,93 ^{Bf} ± 30,17	1192,50 ^{Be} ± 30,38
	90	1212,50 ^{CDc} ± 61,21	1752,84 ^{Aa} ± 106,62	908,52 ^{CDc} ± 23,72	1369,89 ^{Bb} ± 27,04	1355,68 ^{Ab} ± 36,51	684,66 ^{Df} ± 20,86	1004,55 ^{Cd} ± 28,11	1070,45 ^{Cd} ± 53,96
	120	1163,07 ^{Dc} ± 61,33	1656,82 ^{Ba} ± 48,69	855,68 ^{De} ± 62,68	1376,70 ^{Bb} ± 48,47	1331,82 ^{Ab} ± 69,69	597,16 ^{Ef} ± 13,30	901,14 ^{De} ± 40,10	980,11 ^{Dd} ± 9,53
ABTS	0	2120,72 ^{Aa} ± 27,77	2120,72 ^{Ba} ± 27,77	1700,90 ^{Ab} ± 24,83	1700,90 ^{Cb} ± 24,83	1700,90 ^{Bb} ± 24,83	1700,90 ^{Ab} ± 24,83	1700,90 ^{Bb} ± 24,83	1700,90 ^{Ab} ± 24,83
	30	1831,09 ^{Bb} ± 45,72	2172,46 ^{ABa} ± 75,19	1494,41 ^{Be} ± 26,95	1785,58 ^{ABCbc} ± 17,18	1725,27 ^{Bcd} ± 29,96	1097,15 ^{Bf} ± 29,50	1779,12 ^{Abc} ± 53,11	1685,01 ^{Ad} ± 56,38
	60	1735,71 ^{Cb} ± 54,82	2196,08 ^{ABa} ± 42,53	1254,90 ^{Cc} ± 101,39	1812,64 ^{ABb} ± 93,48	1729,70 ^{Bb} ± 44,82	854,38 ^{Cc} ± 30,80	1196,01 ^{Ccd} ± 70,49	1135,90 ^{Bd} ± 36,91
	90	1691,78 ^{Cb} ± 99,03	2303,47 ^{Aa} ± 28,62	1234,46 ^{Cc} ± 85,72	1742,85 ^{Bcb} ± 70,65	1677,85 ^{Bb} ± 21,57	723,75 ^{De} ± 21,23	1010,45 ^{Dd} ± 28,49	1033,66 ^{Cd} ± 70,36
	120	1664,46 ^{Cc} ± 58,44	2040,33 ^{Ba} ± 211,56	1281,89 ^{Cd} ± 8,15	1857,41 ^{Ab} ± 37,68	1788,26 ^{Ab} ± 45,72	713,06 ^{Df} ± 40,15	1017,55 ^{De} ± 31,63	1029,82 ^{Cc} ± 47,29

Nota 1: Resultados expressos em média ± desvio padrão. Letras diferentes minúsculas na mesma linha indica diferença significativa ($p < 0,05$) de acordo com teste Fisher LSD

Nota 2: Resultados expressos em média ± desvio padrão. Letras diferentes maiúsculas na mesma coluna indica diferença significativa ($p < 0,05$) de acordo com teste Fisher LSD

Nota 3: GI – Suco Despectinizado; GII – Suco integral + enzima; GIII - Suco integral + enzima + bagaço

Avaliando os licores do GIII que receberam bagaço na formulação, os resultados mostraram os menores valores de FT e AA. O bagaço parece ter se comportado como adsorvente de compostos fenólicos com origem do suco de maçã, como podemos observar na Tabela 2.4, os compostos ácido clorogênico, floretin 2-xiloglucosídeo e floridzina, com uma redução significativa. Esse comportamento de adsorção pode ter ocorrido devido a formação de uma espécie de gel, ocasionada pela presença de pectina no bagaço em contato com o meio alcoólico do licor. Observando os resultados de FT, até o 30º dia ainda demonstrava uma migração de compostos do bagaço para o licor, mas a partir deste período houve apenas redução nos valores de FT.

Na tabela 2.4 podemos observar os resultados dos compostos fenólicos individuais identificados e quantificados em cada licor. Também consta resultados dos licores no tempo zero (inicial) para efeito de comparação. Uma análise em conjunto com a tabela 2.3 complementa o entendimento e análise dos resultados.

Tabela 2.4. Perfil de compostos obtido dos licores de maçã (mg/L) em CLAE.

Compostos	LICORES									
	GI				GII			GIII		
	LD	L1	L2	LC	L3	L4	L5	L6	L7	L8
	t=0	controle	c/US	t=0	controle	c/US	s/US	controle	c/US	s/US
ácido gálico	nd	nd	1,61 ^a ± 0,05	Nd	nd	1,30 ^b ± 0,25	1,18 ^{bc} ± 0,12	nd	0,52 ^d ± 0,04	1,04 ^c ± 0,02
5-HMF	0,75 ^{ef} ± 0,14	0,64 ^f ± 0,06	1,03 ^d ± 0,05	0,59 ^f ± 0,14	0,83 ^e ± 0,05	1,04 ^d ± 0,16	1,04 ^d ± 0,19	2,99 ^c ± 0,01	4,01 ^a ± 0,01	3,66 ^b ± 0,00
ác clorogênico	13,71 ^a ± 0,09	2,01 ^d ± 0,26	2,79 ^c ± 0,02	6,23 ^b ± 0,04	1,07 ^{ef} ± 0,12	1,05 ^f ± 0,17	1,25 ^e ± 0,04	0,58 ^g ± 0,00	0,61 ^g ± 0,03	0,62 ^g ± 0,01
ácido vanílico	1,03 ^a ± 0,12	0,46 ^c ± 0,01	0,73 ^b ± 0,07	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ácido cafeico	5,38 ^c ± 0,61	5,95 ^{ab} ± 0,07	6,13 ^a ± 0,03	4,89 ^d ± 0,41	5,57 ^{bc} ± 0,09	5,91 ^{ab} ± 0,02	5,65 ^{bc} ± 0,01	3,56 ^e ± 0,03	3,77 ^e ± 0,03	3,94 ^e ± 0,00
ácido siríngico	nd	nd	0,41 ^a ± 0,05	Nd	nd	0,27 ^{ab} ± 0,10	0,27 ^{ab} ± 0,13	nd	0,18 ^b ± 0,02	0,24 ^b ± 0,00
vanilina	0,29 ^a ± 0,03	0,16 ^b ± 0,03	0,30 ^a ± 0,03	Nd	0,12 ^{bc} ± 0,02	0,10 ^{bc} ± 0,02	0,09 ^c ± 0,04	nd	nd	nd
ácido p-coumárico	0,78 ^e ± 0,02	1,05 ^c ± 0,03	1,25 ^a ± 0,03	0,69 ^f ± 0,05	1,10 ^b ± 0,06	0,99 ^{cd} ± 0,06	0,97 ^d ± 0,00	0,17 ^h ± 0,00	0,47 ^g ± 0,01	0,20 ^h ± 0,00
ácido ferúlico	0,79 ^e ± 0,02	0,85 ^d ± 0,03	1,00 ^b ± 0,04	0,56 ^f ± 0,02	1,06 ^a ± 0,05	0,98 ^{bc} ± 0,06	0,93 ^c ± 0,00	0,52 ^f ± 0,00	0,40 ^g ± 0,00	0,55 ^f ± 0,00
ácido elágico	1,78 ^d ± 0,06	3,23 ^a ± 0,86	2,83 ^{ab} ± 0,04	2,36 ^c ± 0,07	2,76 ^{bc} ± 0,04	2,60 ^{bc} ± 0,05	2,43 ^{bc} ± 0,03	1,39 ^d ± 0,07	1,40 ^d ± 0,06	1,36 ^d ± 0,03
floretin 2-xiloglucosideo	6,16 ^{abc} ± 0,28	6,53 ^{ab} ± 1,57	5,42 ^{bc} ± 0,10	5,00 ^{cd} ± 0,29	3,71 ^{de} ± 0,02	7,02 ^a ± 1,74	6,40 ^{ab} ± 0,64	2,72 ^e ± 0,22	2,98 ^e ± 0,37	3,28 ^e ± 0,37
floridzina	4,96 ^a ± 0,17	3,65 ^b ± 0,18	3,86 ^b ± 0,08	3,52 ^b ± 0,98	2,78 ^c ± 0,04	2,69 ^c ± 0,03	2,86 ^c ± 0,09	2,49 ^{cd} ± 0,02	2,13 ^d ± 0,05	2,73 ^c ± 0,01

Nota 1: Resultados expressos em média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indica diferença significativa ($p < 0.05$) de acordo com teste Fisher LSD

Nota 2: LD = licor com suco despectinizado; LC = licor com suco integral + enzima; controle = sem *chips* madeira; nd = não detectado

Nota 3: GI – Suco Despectinizado; GII – Suco integral + enzima; GIII - Suco integral + enzima + bagaço

Primeiramente aplicou-se correlação de Pearson entre cada composto individual e os resultados de atividade antioxidante pelas três metodologias, que pode ser verificado na tabela 2.5.

Tabela 2.5. Valores de correlação (r) entre compostos individuais e atividade antioxidante

Compostos	DPPH	FRAP	ABTS
ácido gálico	0,9121	0,9239	0,8613
5-HMF	-0,7255	SC	-0,7889
ácido clorogênico	0,8183	0,7703	0,7847
ácido cafeico	0,8961	0,7819	0,9286
ácido vanílico	SC	SC	SC
ácido siríngico	0,8903	0,9232	SC
vanilina	SC	SC	SC
ácido p-coumárico	0,8467	0,7273	0,8773
ácido ferúlico	0,7535	SC	0,7971
ácido elágico	0,7715	SC	0,8109
floretin 2-xiloglucosídeo	0,8438	0,7815	0,895
floridzina	0,7357	SC	SC

Nota: SC = sem correlação

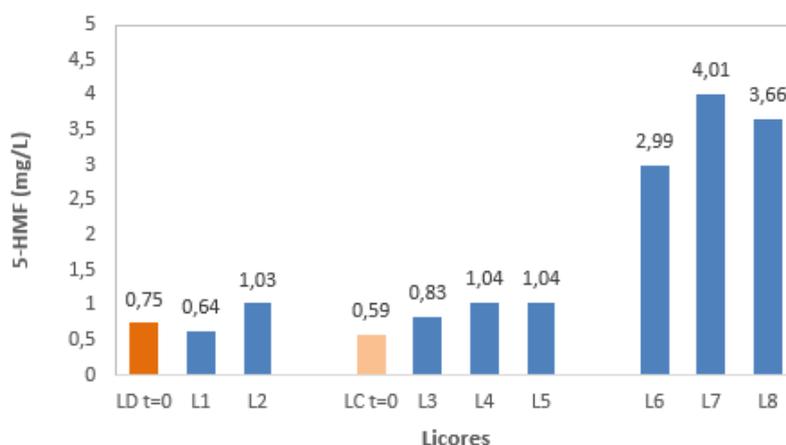
Foram observadas altas correlações (r) do ácido gálico com AA, Tabela 2.5 (FRAP: $r=0,9239$, $p<0,001$; DPPH: $r=0,9121$, $p<0,001$; ABTS: $r=0,8613$, $p<0,001$). Outros compostos também apresentaram altas e médias correlações. Considerando o método DPPH, em ordem decrescente de correlação temos ácido gálico > ácido cafeico > ácido siríngico > ácido coumárico > floretin 2-xiloglucosídeo > ácido clorogênico. O ácido vanílico e vanilina não apresentaram correlação e o 5-HMF apresentou correlação inversa.

Spiegel *et al.* (2020), pesquisaram diversos ácidos fenólicos e determinaram suas AA por FRAP. Nos resultados, eles dividiram os compostos em 2 grupos, entre mais ativos e menos ativos, ou seja, com maior atividade antioxidante ou menor AA. Colocando em ordem decrescente de resultados 1°: 2,3-ácido dihidroxibenzoico, 2°: 3,4-ácido dihidroxifenilacético < 4°: **ácido gálico** < 5°: ácido siríngico << 9°: ácido cafeico << 11°: ácido ferúlico < ácido vanílico < 15°: ácido p-coumárico. Reforçaram que a presença de dois ou mais grupos hidroxila na posição orto ou para, aumenta a AA. O ácido gálico apresenta 3 grupos hidroxila, o que explica sua classificação como um dos compostos que apresentam maior atividade antioxidante. A presença de grupo metoxila nas estruturas moleculares dos compostos contribuem com redução da AA.

Provavelmente, o composto ácido gálico é o principal contribuinte para a AA nos licores, seguido pelo ácido cafeico. A presença dele foi confirmada em todos os licores que receberam madeira, e ausente nos licores controle (sem madeira), também apresentou uma alta correlação com as determinações de atividade antioxidante (tabela 2.5).

Analisando individualmente os compostos, foi identificado uma alteração significativa no composto 5-Hidroxiacetilfurfural (5-HMF) nos licores que receberam bagaço, ou seja, licores L6, L7 e L8, conforme Figura 2.7.

Figura 2.7. Concentração de 5-Hidroxiacetilfurfural (mg/L) nos licores de maçã



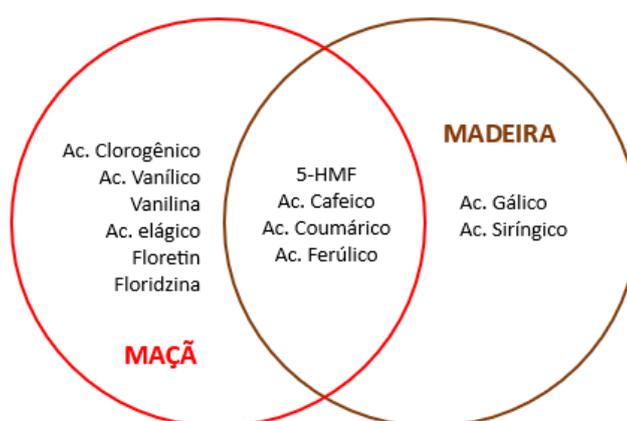
O 5-Hidroxiacetilfurfural (5-HMF) é um composto que pode ser produzido a partir de carboidratos. Nas últimas décadas, 5-HMF tem recebido grande atenção por causa de suas amplas aplicações na produção de vários produtos químicos, materiais e biocombustíveis de valor agregado (química fina/polímeros) (Fan *et al.*, 2019). O 5-HMF pode ser formado a partir de glicose e frutose em presença de ácidos orgânicos, em pH ~3,0, em condições não catalíticas (Wu, Yu e Wu, 2023). Através de uma reação de desidratação da frutose conduz a produção de 5-HMF, já a partir da glicose é necessária uma isomerização, primeiramente.

A legislação no Brasil estabelece um limite máximo de 5 mg/100mL para o conjunto Furfural mais 5-HMF em cachaças ou aguardentes de cana (Brasil, 2022). Na Tabela 2.4 podemos observar que o L7 apresentou a maior quantidade de 5-HMF, de aproximadamente 4 mg/L, se encontrando dentro dos limites estabelecidos por lei. O L7 foi formulado com bagaço de maçã e *chips* de carvalho pré-tratado por US, além de suco integral de maçã e enzima. Considerando a transferência de açúcares (sacarose, glicose e frutose) do bagaço para o licor (Tabela 2.2), e as condições em meio ácido e alcoólico, proporcionou condições ideais para a produção mais intensa de 5-HMF (aproximadamente 370% a mais) nos licores L6, L7 e L8.

Tempelmen *et al.* (2021) realizaram estudos com bagaço de maçãs podres a fim de obter 5-HMF testando diferentes pré-tratamentos prévios e métodos de conversão catalíticos mais baratos. Resultados evidenciam a utilização do bagaço de maçã como resíduo de biomassa totalmente aproveitável na indústria química.

Analisando a presença e evolução dos demais compostos fenólicos foi possível estabelecer as prováveis origens: suco de maçã, *chips* de madeira ou de ambos, exemplificado no esquema da Figura 2.8.

Figura 2.8. Esquema da provável origem dos compostos identificados nos licores envelhecidos



Fonte: A autora

O ácido clorogênico, floretin 2-xiloglucosídeo e a floridzina são compostos oriundos do suco de maçã, como já era esperado (Feng *et al.* 2021). Ao longo do tempo de maturação, suas concentrações diminuíram em decorrência da oxidação. Os licores produzidos com suco despectinizado (GI) apresentaram maiores quantidades destes compostos. Já os licores que receberam suco integral e enzima (GII) na formulação, os valores foram menores, em parte pela maior precipitação de compostos, pela presença da enzima, o que ocasionou arraste e maior depósito no fundo do frasco. Já os licores do GIII que receberam bagaço, esses valores foram ainda menores (Tabela 2.4).

Os ácidos p-coumárico, ferúlico e cafeico foram incorporados aos licores a partir do suco de maçã e dos *chips* de madeira. O ácido cafeico apresentou os maiores incrementos de seus valores ao final do período de maturação em contraponto a redução da concentração de ácido clorogênico (Tabela 2.4). Este comportamento pode ser proveniente da hidrólise do ácido clorogênico, que é formado a partir de uma esterificação entre o ácido quínico e o ácido cafeico, conforme foi observado em experimentos com sidras após 15 dias de fermentação (Benvenuti

et al., 2022). Este ácido também contribui significativamente, logo após o ácido gálico, para AA.

O ácido vanílico apenas foi detectado nos licores que foram formulados com suco despectinizado (GI), e que após período de maturação houve decréscimo em sua concentração. O ácido vanílico é um dos ácidos fenólicos que podem ser encontrados na fruta da maçã. Durante o processo de despectinização este composto se manteve presente, mas nos demais, devido a formulação com enzima, este composto ficou ausente, provavelmente foi oxidado e transformado em outro composto ou foi arrastado juntamente com os sedimentos do suco integral no meio alcoólico mais a enzima.

Mais de 60 compostos fenólicos são atualmente identificados em maçãs. Eles fazem parte do metabolismo secundário das plantas, desempenhando funções essenciais, como crescimento, mecanismos de defesa contra patógenos, coloração e propriedades aromáticas. A presença dos ácidos p-coumárico, ferúlico, cafeico e vanílico são citados frequentemente (Silva *et al.*, 2021).

A vanilina foi detectada nos licores do GI e GII, nos licores que receberam bagaço, este composto não apareceu. Sua concentração se manteve constante ao longo da maturação, ou seja, não houve contribuição da madeira, o que já estava presente pelo suco se manteve.

Com relação aos compostos com origem da madeira, o ácido gálico é considerado um marcador de envelhecimento muito encontrado em destilados envelhecidos em barris de carvalho (Coldea *et al.*, 2020). Os demais compostos como o ácido siríntrico, ácido ferúlico, o ácido p-coumárico, ácido cafeico como também o 5-HMF, também são compostos considerados marcadores de envelhecimento. Quimicamente falando, esses compostos se originam da estrutura da lignina ou dos açúcares presentes na madeira, e que em contato com o álcool presente na bebida ocorre um processo de extração, primeiramente, seguida por sucessivas reações químicas, em presença do oxigênio (Guerrero-Chanivet *et al.*, 2020; Cernisev, 2017).

De maneira geral, os licores L6, L7 e L8 que receberam o bagaço imobilizado na formulação apresentaram valores reduzidos em todo o perfil fenólico, o que diretamente contribuiu para um resultado menor em fenóis totais e atividade antioxidante. A presença de bagaço, que é rico em pectina, na presença de álcool (20%), causou uma gelatinização parcial no licor. A presença de álcool reduz a polaridade do meio e modifica as interações pectina-água. A alteração das associações intramoleculares de água-pectina induz alterações

conformacionais da pectina, gerando agregações bem como precipitações (Baghdadi *et al.*, 2023).

Durante a filtração dos licores, após 120 dias, para a retirada dos bagaços imobilizados e dos *chips* de madeira, foi possível perceber a dificuldade e demora na filtração, devido a quantidade intensa de precipitados e uma densidade maior do líquido.

2.3.4. Análise de cor

A cor é um parâmetro muito importante na percepção de bebidas, pois desempenha um papel fundamental na primeira impressão e influencia sua decisão de selecionar a bebida (Canas *et al.*, 2017). A cor típica das aguardentes envelhecidas está relacionada com a lavagem das primeiras camadas da madeira, por processos de extração que ocorrem nos poros da madeira, mas principalmente por reações químicas de oxidação, condensação e polimerização de fenóis e taninos (Delgado-González *et al.*, 2021).

Os resultados de cor dos licores envelhecidos foram obtidos após 120 dias do início do experimento. Foram determinados por colorimétrico digital e podem ser visualizados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6. Parâmetros de cor dos licores de maçã envelhecidos

	Licores	L*	a*	b*	h°	C	ΔE
GI	L1 (sem <i>chips</i>)	91,37 ^e ± 0,01	0,10 ^b ± 0,02	39,51 ^d ± 0,07	89,85 ^g ± 0,02	39,51 ^e ± 0,07	
	L2 (com <i>chips</i>)	90,25 ^h ± 0,03	0,62 ^{a±} ± 0,02	41,68 ^c ± 0,04	89,14 ^h ± 0,03	41,68 ^d ± 0,04	2,50
	L3 (sem <i>chips</i>)	91,79 ^d ± 0,02	-2,00 ^e ± 0,01	42,70 ^b ± 0,04	92,68 ^d ± 0,01	42,75 ^b ± 0,04	
GII	L4 (<i>chips</i> c/US)	91,10 ^g ± 0,02	-1,35 ^c ± 0,02	42,66 ^b ± 0,03	91,81 ^f ± 0,02	42,68 ^c ± 0,03	0,83
	L5 (<i>chips</i> s/US)	91,18 ^f ± 0,06	-1,53 ^d ± 0,02	43,06 ^a ± 0,02	92,04 ^e ± 0,03	43,08 ^a ± 0,02	0,94
	L6 (sem <i>chips</i>)	96,34 ^a ± 0,03	-7,30 ^h ± 0,02	36,80 ^e ± 0,04	101,22 ^a ± 0,04	37,51 ^f ± 0,04	
GIII	L7 (<i>chips</i> c/US)	96,17 ^b ± 0,02	-6,79 ^g ± 0,02	35,31 ^f ± 0,04	100,88 ^b ± 0,03	35,95 ^g ± 0,03	1,58
	L8 (<i>chips</i> s/US)	96,12 ^c ± 0,02	-6,59 ^f ± 0,01	35,35 ^f ± 0,03	100,56 ^c ± 0,02	35,96 ^g ± 0,03	1,63

Nota 1: GI – Suco Despectinizado; GII – Suco integral + enzima; GIII - Suco integral + enzima + bagaço

Nota 2: Resultados expressos em média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna indica diferença significativa (p<0.05) de acordo com teste Fisher LSD

Os resultados de ΔE consideraram: L2 – L1; L4-L3 e L5-L3 (O L3 é o licor controle do GII); L7-L6 e L8-L6 (O L6 é o licor controle do GIII). O L2 após período de envelhecimento apresentou a maior diferença com relação aos seu controle L1.

Os licores que receberam bagaço, ao final do período de maturação, apresentaram alta luminosidade ($L^* = 96,1$) e com tom de amarelo claro ($a^* = -6,79$). Os demais licores apresentaram índices colorimétricos com maiores valores de a^* (0,62 e -1,35) e menores de h° ($h^\circ = 89, 92$).

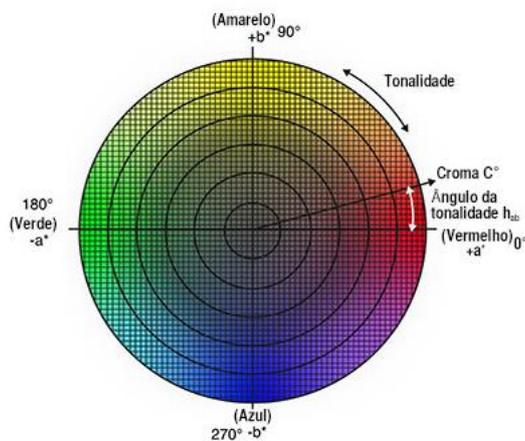
Com relação aos resultados de Luminosidade, os licores que receberam bagaço (GIII), ao final do experimento apresentaram os maiores valores de luminosidade, na faixa de 96. Os demais licores apresentaram L^* entre 90 e 91.

Os licores elaborados com suco integral + enzima (GII), apresentaram os maiores valores de b^* , com uma tonalidade de amarelo mais intenso. Os licores que receberam bagaço na formulação finalizaram com um tom mais claro de amarelo pode ser resultado do aumento da concentração de 5-HMF, composto químico que possui coloração amarela. Já os licores elaborados com suco despectinizado, apresentaram valores intermediários entre GII e GIII.

Em compensação os licores GI, apresentaram maiores valores de a^* , apresentando uma tonalidade mais avermelhada. Em contrapartida dos outros grupos GII e GIII, onde os valores de a^* permaneceram no negativo.

Avaliando os valores do ângulo Hue, mostra claramente uma diferença de tonalidade entre os 3 grupos, ou seja, entre as formulações diferentes elaboradas. Comparando o espectro de cor (Figura 2.9), pode-se observar que os licores do GI, apresentaram valores inferiores a 90° , ou seja, com uma tonalidade entre amarelo-laranja-vermelho. Já os demais licores apresentaram h° acima de 90° , ou seja, entre as tonalidades amarelo e verde.

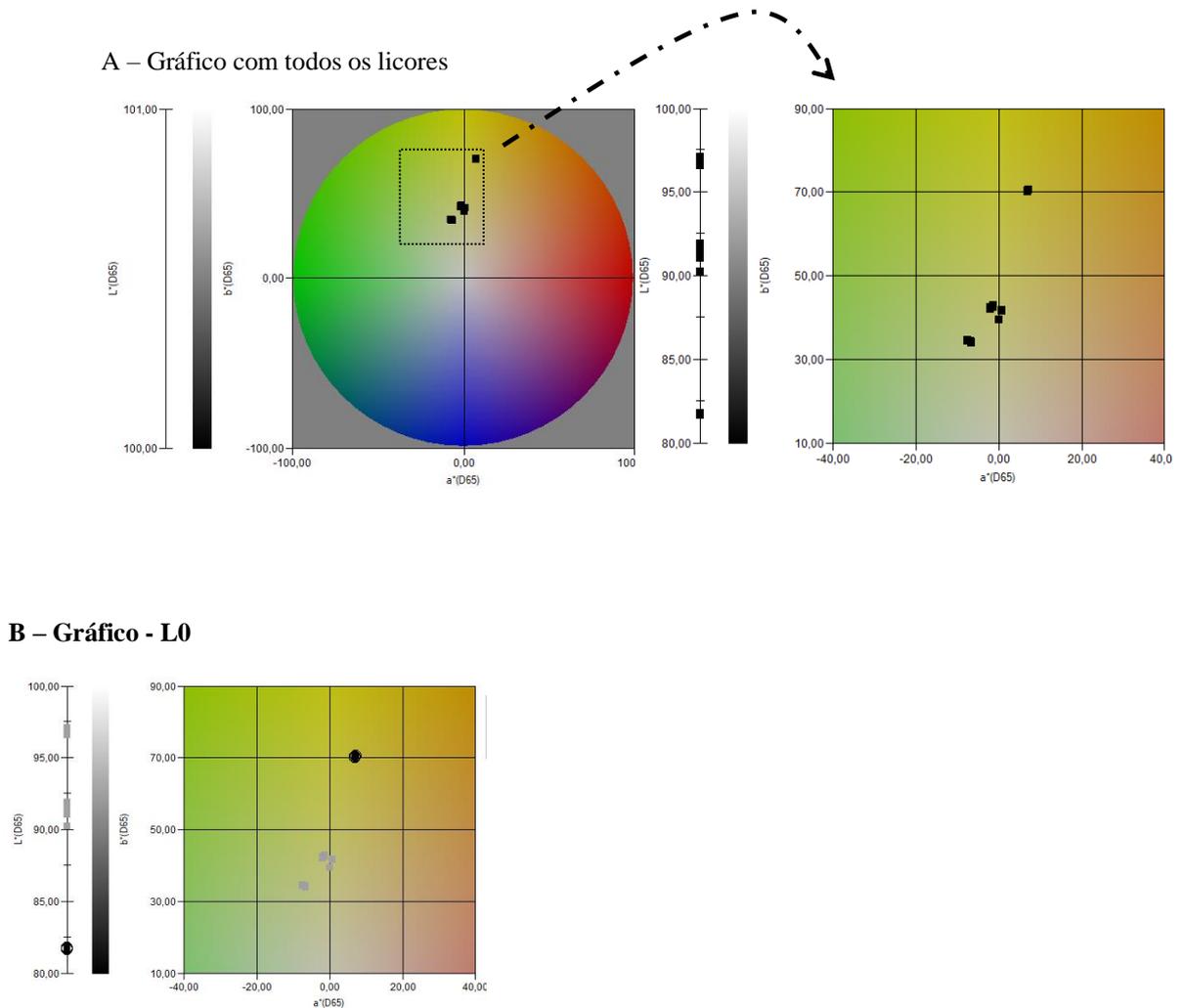
Figura 2.9. Espectro de cor CIE-Lab

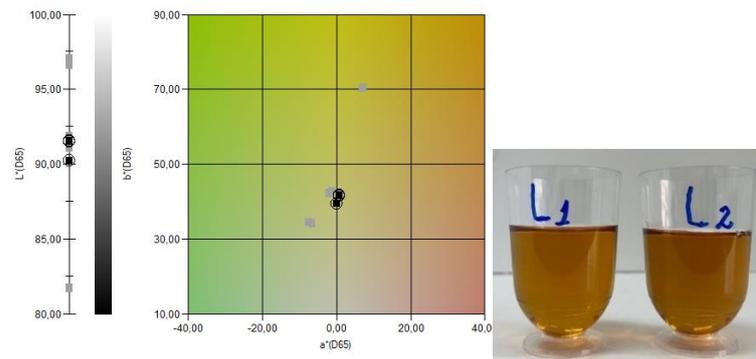


Fonte: Konica Minolta

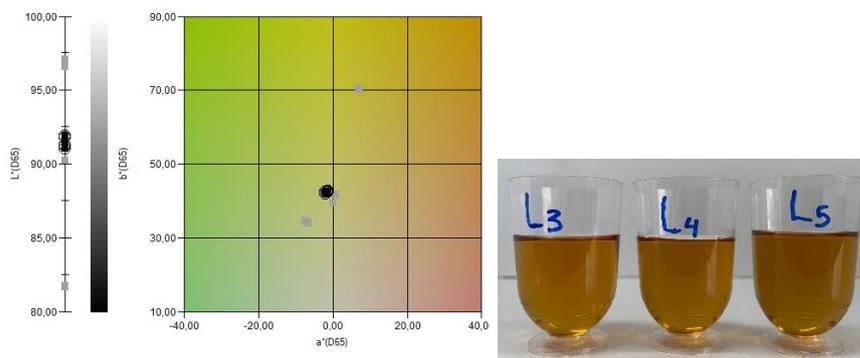
Observando os gráficos colorimétricos (Figura 2.10), pode-se verificar o posicionamento de cada grupo de licores do espaço de cor – CIE Lab. Na imagem A observa-se todos os licores no espaço e a direita, uma aproximação da imagem onde os licores se concentraram para facilitar a visualização.

Figura 2.10 Gráficos colorimétricas dos licores de maçã

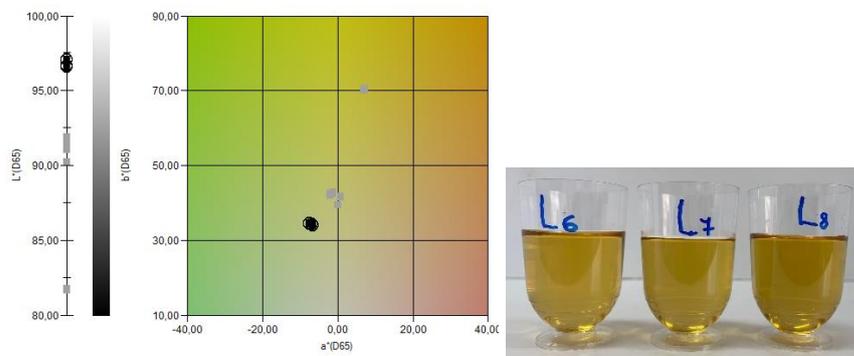


C – Gráfico - GI

Licor 1 Licor 2

D – Gráfico - GII

Licor 3 Licor 4 Licor 5

E – Gráfico - GIII

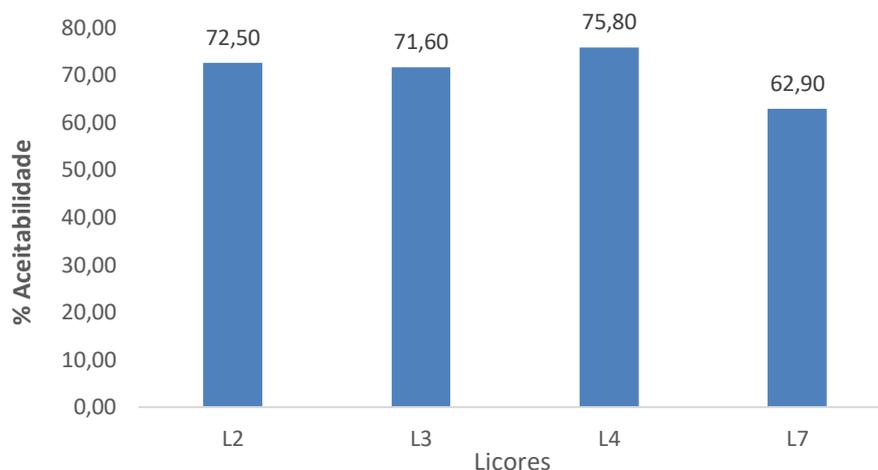
Licor 6 Licor 7 Licor 8

No gráfico B, visualiza-se o licor no tempo zero, que se caracteriza por baixa luminosidade (80-85), comparando com os demais. No decorrer do processo de maturação do licor ocorre uma sedimentação no fundo do frasco, e conseqüentemente vai clarificando por decantação todos os licores. Nos licores do GIII, essa decantação foi superior aos demais. O bagaço presente neste grupo parece ter se comportado como adsorvente de compostos que estavam presentes no licor.

2.3.5. Resultados sensoriais

Em termos de aceitabilidade, o L4 apresentou o maior percentual de aceitabilidade com 75,8% e o L7, que recebeu bagaço a menor aceitabilidade com 62,9%. Na figura 2.11 pode-se observar a classificação dos licores quanto o % de aceitabilidade.

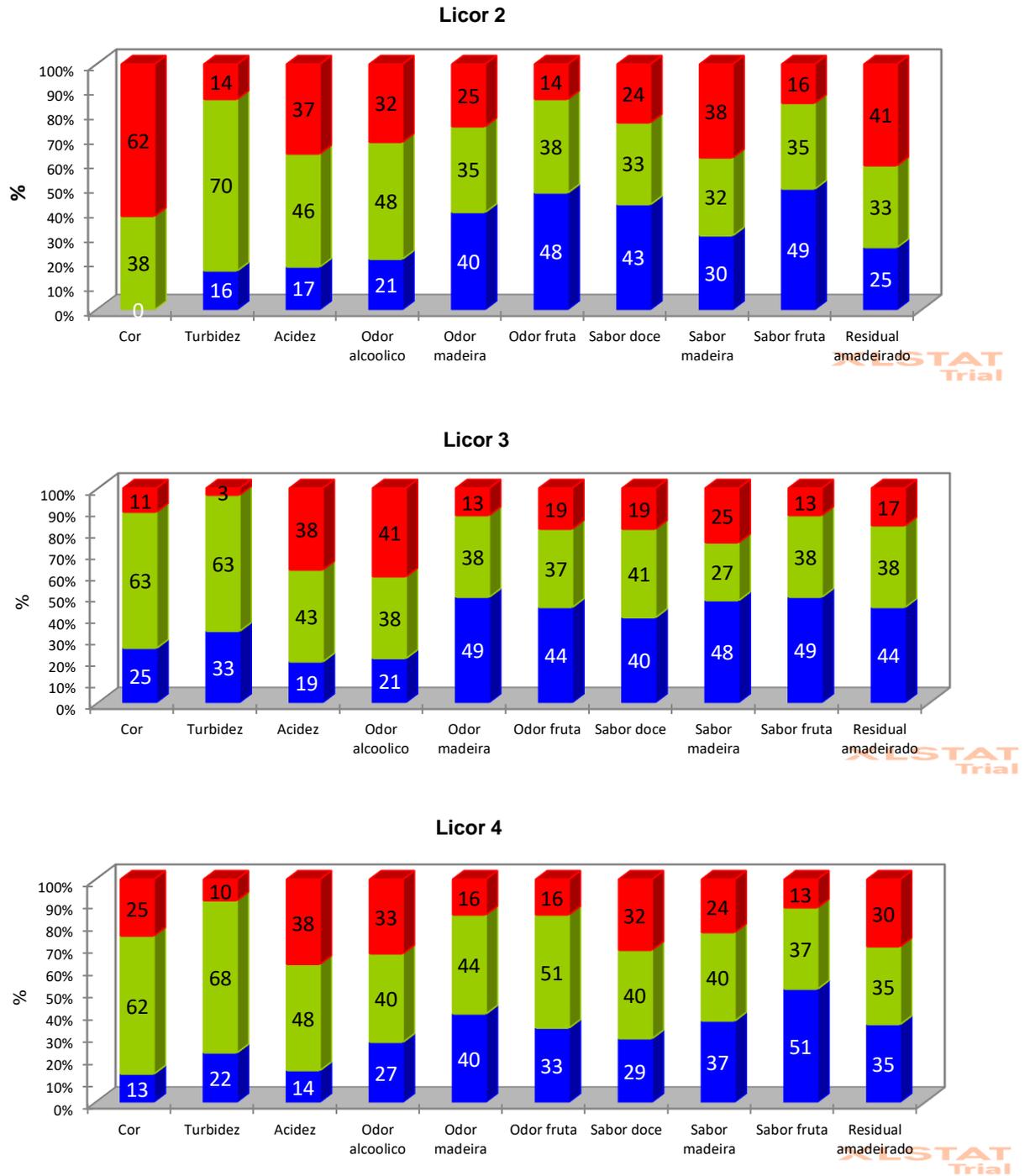
Figura 2.11. Aceitabilidade dos licores de maçã



O teste JAR (*Just-About-Right*) avaliou a intensidade dos atributos cor, turbidez, acidez, odor alcoólico, odor de madeira, odor fruta, gosto doce, sabor madeira, sabor fruta e residual amadeirado nos quatro licores, e quanto esses atributos penalizaram na nota de aceitabilidade de cada licor. Os resultados podem ser visualizados na Figura 2.12 e Tabela 2.7.

Na Figura 2.12 pode ser observado os níveis JAR agregados, ou seja, nível 1 e 2 agregados em pouco (barra azul), nível 4 e 5 agregados em muito (barra vermelha) e nível 3 representa o ideal (JAR – barra verde), e os percentuais correspondentes para cada nível agregado e para cada licor.

Figura 2.12. Níveis agregados de intensidade de cada atributo em cada licor



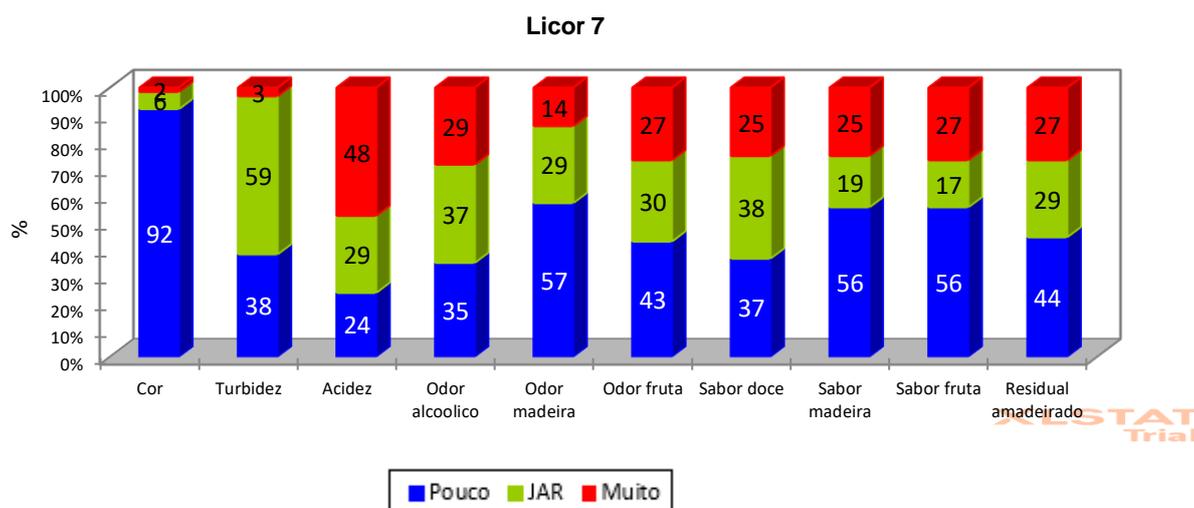


Tabela 2.7. Percentual de penalidades e efeito na média da nota de aceitabilidade

Atributo	Nível	Licor 2		Licor 3		Licor 4		Licor 7	
		%	Efeito na média						
Cor	Pouca	0,00		25,40	0,09	12,70	-0,11	92,06	1,47
	Muita	61,90	0,30	11,11	0,53	25,40	-0,67	1,59	-1,00
Turbidez	Pouca	15,87	0,03	33,33	0,24	22,22	-0,75	38,10	0,52
	Muita	14,29	-0,68	3,17	3,13	9,52	-0,56	3,17	0,89
Acidez	Pouca	17,46	0,68	19,05	-0,60	14,29	1,01	23,81	0,94
	Muita	36,51	1,36	38,10	0,40	38,10	0,69	47,62	0,81
Odor alcoolico	Pouco	20,63	0,11	20,63	-0,75	26,98	0,30	34,92	0,11
	Muito	31,75	0,80	41,27	-0,10	33,33	0,64	28,57	-0,34
Odor madeira	Pouco	39,68	-0,53	49,21	-0,32	39,68	0,88	57,14	0,50
	Muito	25,40	-0,16	12,70	1,33	15,87	1,16	14,29	0,72
Odor fruta	Pouco	47,62	0,15	44,44	-0,74	33,33	0,33	42,86	0,40
	Muito	14,29	-0,08	19,05	-1,30	15,87	0,99	26,98	0,02
Gosto doce	Pouco	42,86	0,75	39,68	1,52	28,57	-0,01	36,51	1,81
	Muito	23,81	-0,55	19,05	-0,46	31,75	-0,70	25,40	0,52
Sabor madeira	Pouco	30,16	-0,04	47,62	0,14	36,51	0,58	55,56	0,99
	Muito	38,10	0,89	25,40	1,69	23,81	1,19	25,40	1,13
Sabor fruta	Pouco	49,21	0,26	49,21	1,03	50,79	0,31	55,56	1,44
	Muito	15,87	0,18	12,70	1,38	12,70	-0,88	26,98	0,96
Residual amadeirado	Pouco	25,40	0,35	44,44	-0,49	34,92	0,45	44,44	1,03
	Muito	41,27	1,17	17,46	0,38	30,16	0,66	26,98	0,98

Avaliando individualmente cada licor pode-se observar as principais penalidades que contribuíram com os resultados de maior ou menor aceitabilidade.

O L2 que foi formulado com suco despectinizado, foi penalizado com 49% de pouco sabor fruta, 48% pouco odor fruta, 62% muita cor e 41 % muito residual amadeirado. Em contrapartida, apresentou o melhor JAR no atributo odor alcoólico com 48%. A penalização de muita cor deve-se ao efeito de comparação com os demais licores, mas não de fato que seja um problema.

O L3 foi o licor controle que não recebeu chips de madeira no período de maturação. Os resultados de penalidades foram coerentes com esta condição, com 49% de pouco odor de madeira, 48% de pouco sabor madeira, 44% pouco residual amadeirado, 49% pouco sabor de fruta e 41% maior odor alcoólico. A ausência da madeira contribuiu diretamente nestes resultados inclusive quando não suaviza o odor alcoólico e prejudica o sabor de fruta.

O L4 que foi formulado com suco integral e enzima pectinolítica apresentou os maiores percentuais de JAR em todos os atributos e de forma mais equilibrada conforme podemos observar na figura 2.12, as penalizações foram menores, mas com destaque de 51% de pouco sabor de fruta. Em consequência, os avaliadores pontuaram as melhores notas para esta formulação.

O L7 formulado com bagaço e que apresentou menor aceitabilidade, também apresentou as penalidades mais significativas. Começando pela pouca cor com penalidade de 92%, 57% pouco odor de madeira, 56% pouco sabor madeira, 56% pouco sabor de fruta. Também se destaca a percepção dos avaliadores de 48% de muita acidez o que corrobora com os resultados físico-químicos obtidos neste licor.

Todos os licores apresentaram JAR acima de 50% no atributo turbidez. Este atributo não contribuiu para diferenciar os licores nem penalizar. O atributo turbidez foi considerado dentro da faixa do ideal em todos os licores.

De maneira geral, a presença da madeira nos licores suavizou o odor alcoólico, podemos confirmar pelo L3 (controle) que não recebeu madeira com a maior penalidade 41% muito teor alcoólico.

2.4 CONCLUSÃO

A presença de bagaço imobilizado nos licores não contribuiu com acréscimo de fenóis totais assim como na atividade antioxidante. O composto 5-HMF foi identificado e quantificado com uma quantidade superior e significativa nos licores que receberam bagaço, quando comparando com os demais. Os licores que receberam bagaço, ao final do período de maturação, apresentaram alta luminosidade e com tom de amarelo claro.

Os licores elaborados com suco despectinizado apresentaram os maiores valores de fenóis totais e atividade antioxidante. O composto ácido gálico apresentou a correlação mais forte com a atividade antioxidante, e sua origem são os cubos de madeira. Esses licores também apresentaram maior valor de a^* e menor de h° com uma tonalidade entre amarelo-laranja-vermelho.

A ação do dispositivo ultrassônico sob os *chips* de madeira, contribuiu com 5% a mais de fenóis totais, atividade antioxidante superior em 7% por DPPH e 10% por FRAP em 60 dias.

A avaliação sensorial demonstrou que a formulação com suco integral mais enzima apresentou maior aceitabilidade com 75,8%, com penalidades mais equilibradas e maiores valores de JAR entre os atributos, ou seja, com os atributos sensoriais mais próximo do ideal.

CAPÍTULO 3. ESTUDO DA MATURAÇÃO DO LICOR DE MAÇÃ COM A PRESENÇA DE *CHIPS* DE MADEIRA DE DIFERENTES ORIGENS BOTANICAS

RESUMO

Produzir licores de maçã envelhecidos com madeira contribui com valoração da cadeia produtiva da fruta e mais ainda se utilizar madeira brasileira, desenvolvendo o portfólio de produtos nacionais *premium*. O objetivo deste capítulo foi envelhecer licores de maçã utilizando madeiras de diferentes origens botânicas e avaliar a contribuição físico-química, fenólica e sensorial para o produto final. Foram elaborados licores com suco despectinizado (13,5 °Brix): álcool de cereais 96,5 °GL : água destilada (1:0,27:0,07; v/v/v), obtendo licor com concentração final de 100 g/L de açúcar e 20 °GL de álcool. Foram testados três tipos de madeiras: carvalho europeu (*Quercus* sp.), castanheira (*Bertholletia excelsa*) e jequitibá (*Cariniana micrantha*). O carvalho europeu foi testado com queima e sem queima. As madeiras são cubos, de 1cm³, que foram previamente tratados com dispositivo ultrassônico, com 750 W de potência, 20 kHz de frequência, 90% de amplitude e probe de 25 mm. Foi utilizado uma dosagem de 5 g/L de madeira em cada licor e durante 120 dias (4 meses) foram mantidos sem contato com oxigênio a temperatura ambiente (25 °C) com ausência de luz. Análises de pH, acidez, densidade, açúcares, cor, fenóis totais, atividade antioxidante e perfil fenólico foram realizados no início e no fim do período de maturação. Após 120 dias, houve acréscimo de acidez e redução de pH em todos os licores, mas sem diferença significativa entre eles. Com relação aos açúcares houve alteração nas proporções de sacarose (redução), glicose e frutose (aumento) quando comparados ao tempo inicial. O licor que recebeu carvalho sem queima apresentou os maiores resultados de fenóis totais (244,62 mg EAC/L) e atividade antioxidante (1968,38 µmol TE/L por DPPH, 1999,85 por FRAP e 2605,71 por ABTS) e o licor que recebeu carvalho com queima apresentou maior intensidade de cor (C*=52,37). Os valores superiores em atividade antioxidante no licor com carvalho sem queima se devem a presença de ácido gálico (2,12 mg/L) em maior concentração. No licor que recebeu chips de carvalho com queima foi possível detectar 15 compostos por CLAE. Os compostos furfural, ácido siríngico, siringaldeído e coniferaldeído foram detectados exclusivamente no licor que recebeu carvalho com queima. O composto vanilina apresentou valor superior em 72% quando comparamos os licores que receberam carvalho com queima e sem queima. Os licores que receberam *chips* de madeira de castanheira e jequitibá não apresentaram resultados significativos. A análise sensorial por comparação múltipla resultou que os julgadores não perceberam diferenças significativas entre os licores envelhecidos com madeiras diferentes. Por fim, maturar licores com *chips* de madeira de carvalho sem queima contribuiu com maior concentração de fenóis totais e atividade antioxidante como também com maior intensidade de cor ao produto final.

3.1 INTRODUÇÃO

Produzir destilados ou vinhos envelhecidos em barris de madeira, principalmente de carvalho, gera uma demanda contínua por esta madeira. Como este recurso é limitado e restrito a algumas regiões geográficas no mundo, a indústria da bebida sentiu a necessidade de explorar novas fontes de madeira de qualidade para tanoaria (Martínez-Gil *et al.*, 2020).

Diferentes espécies de madeira podem transferir para o destilado vários compostos específicos derivados de sua estrutura e composição. Com análise do perfil aromático em destilados envelhecidos é possível identificar compostos particulares e secundários (ésteres, álcoois, ácidos orgânicos, compostos fenólicos e terpenos), que fazem parte da contribuição aromática sendo possível estabelecer características esperadas para cada tipo de madeira (Bortoleto, Silvello e Alcarde, 2021).

Carvalho (*Quercus* sp.) é a principal madeira utilizada no mundo para produção de barris utilizados na etapa de envelhecimento de bebidas alcoólicas e predominantemente cresce nas florestas no hemisfério norte. O Brasil para obter esta madeira necessariamente precisa importar a um custo elevado. Com uma diversa flora a ser explorada no Brasil, algumas madeiras nativas surgem como possibilidades de substituição ao carvalho e também na elaboração de produtos genuinamente nacionais (Bortoletto e Alcarde, 2013).

O jequitibá (*Cariniana micrantha*) é uma espécie tropical de importância econômica madeireira e de ocorrência estrita às florestas de terra firme da Amazônia central e ocidental. Também conhecida como tauari-vermelho, jequitibá do brejo, castanha-de-macaco entre outras, possui densidade aparente de 0,68 g/cm³ (Rodrigues *et al.*, 2000; LPF, 2023). A madeira é considerada neutra, contribuindo para a bebida se tornar mais leve e agradável. Quando tostado, o jequitibá contribui com elementos vanílicos que intensificam o dulçor da bebida (Parra, 2022).

A castanheira (*Bertholletia excelsa*) conhecida como castanha-do-pará, castanha-do-brasil é nativa da Amazônia, podendo ser encontrada nos estados de Rondônia, Acre, Amazonas, Pará, Maranhão, Amapá, Roraima, Mato Grosso e norte de Goiás. Possui porte elevado podendo atingir entre 30 a 50 metros de altura, sua densidade aparente é de 0,75 g/cm³ (Souza *et al.*, 2008). A castanheira é conhecida popularmente como “o carvalho brasileiro” por ser rica em vanilina, trazendo aromas associados a junção do tostado com baunilha, chocolate e caramelo. Após tosta reduz sua intensidade vegetal de madeira nova e enriquece a percepção sensorial de castanhas (Parra, 2022).

Objetivo deste capítulo foi elaborar licores de maçãs envelhecidos com *chips* de madeira de diferentes origens botânicas e determinar suas contribuições específicas nas características físico-químicas e sensoriais para a bebida.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Materiais e reagentes

As maçãs da cultivar Gala foram adquiridas no comércio local (Ponta Grossa, Paraná, Brasil). O destilado de álcool de cereais com grau alcoólico de 97% (Farmácia Fleming, Ponta Grossa, Paraná, Brasil) foi utilizado na fabricação do licor. Os *chips* de 1cm³ foram de madeira de carvalho, castanheira e jequitibá, sem queima e carvalho com queima (Dornas Havana, Taiobeiras, Minas Gerais, Brasil) Figura 3.1. Enzima pectinase (Pectinex® Ultra Clear, LNF Latino Americana, Novozymes, Brasil) foi utilizada para despectinizar suco de maçã integral.

Figura 3.1. Imagens dos *chips* de madeira utilizados para envelhecer licores de maçã



Fonte: A autora

Os reagentes necessários foram: Trolox (6 -hidroxi - 2,5,7,8 - tetrametilcromano - 2-ácido carboxílico), TPTZ (2,4,6-tripiridil-s-triazina) e DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil), ABTS (2,2'-Azino-bis (ácido 3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) adquiridos da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha). Folin-Ciocalteu adquiridos na Êxodo científica (São Paulo, Brasil).

Como padrões para o perfil fenólico foram utilizados ácido 5-cafeoilquínico (ácido clorogênico), ácido *p*-coumárico, ácido cafeico, ácido ferúlico, floridzina, ácido siríngico, ácido vanílico, siringaldeído, coniferaldeído, furfural, 5-hidroximetilfurfural, ácido gálico e ácido elágico adquiridos da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha). Os solventes utilizados para dissolver amostras e preparação de fase móvel para análises cromatográficas serão metanol

99,8%, ácido acético adquiridos da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha). Vanilina adquirida por Neon Comercial (São Paulo, Brasil).

3.2.2 Métodos

3.2.2.1 Experimento com envelhecimento do licor de maçã

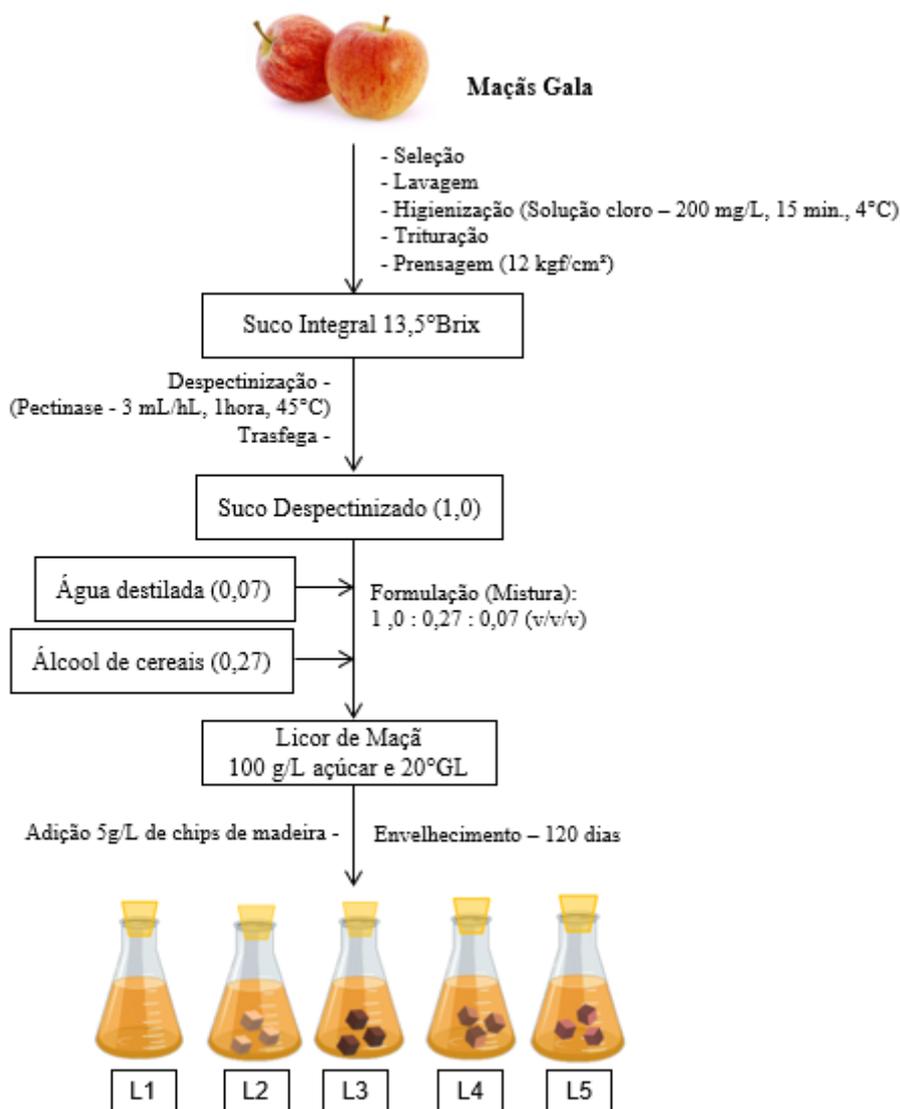
Foram produzidos licores de maçã (800 mL) utilizando na formulação suco despectinizado (13,5 °Brix): álcool de cereais 96,5 °GL : água destilada (1:0,27:0,07; v/v/v), obtendo um licor com concentração final de 100 g/L de açúcar e 20 °GL de álcool, aproximadamente (Krüger, 2020).

Foram testados três tipos de madeiras: carvalho europeu (*Quercus* sp.), castanheira (*Bertholletia excelsa*) e jequitibá (*Cariniana micrantha*). O carvalho europeu foi testado com queima e sem queima. As madeiras utilizadas possuem forma de cubos, de 1 cm³, que foram previamente tratados com dispositivo ultrassônico, com 750 W de potência, 20 kHz de frequência, 90% de amplitude e probe de 25 mm. Os quatro tipos de *chips* de madeira ficaram imersos em solução alcoólica padrão a 20 °GL, por 1 hora, a 25 °C, durante a aplicação de ultrassom.

Foi utilizado uma dosagem de 5 g/L de madeira em cada licor e durante 120 dias (4 meses) foram mantidos sem contato com oxigênio a temperatura ambiente (25 °C) com ausência de luz, conforme Figura 3.2. Foram realizadas amostragens, no início do experimento e ao final do período, e determinações de fenóis totais, atividade antioxidante, parâmetros de cor e compostos fenólicos individuais a fim de monitorar a extração de compostos da madeira.

Através de determinação de perfil de compostos por cromatografia líquida de alta eficiência foi verificada a contribuição dos componentes fenólicos e furânicos provenientes da maçã e os componentes provenientes da madeira no licor.

Figura 3.2. Produção de licores de maçã envelhecidos com madeiras diferentes



Nota: L1 – licor controle (sem madeira), L2 – licor com carvalho MSQ, L3 – licor com carvalho MQ, L4 – licor com castanheira e L5 – licor com jequitibá, MSQ – madeira sem queima, MQ – madeira queimada

Fonte: a autora

3.2.2.2 Análise de acidez total e pH

A acidez total foi determinada por titulação com NaOH 0,1 M, utilizando fenolftaleína 1% como indicador. O resultado foi expresso em g de ácido málico/100 mL (IAL, 2008). A análise de pH foi realizada em Phmetro (Tecnal, modelo Tec-3MP, Piracicaba, São Paulo, Brasil).

3.2.2.3 Análise do teor alcoólico

O teor de álcool etílico foi determinado a partir da destilação de 25 mL de amostra em Micro Destilador de água TE-012 (TECNAL, Piracicaba, São Paulo, Brasil), e posteriormente determinado em densímetro eletrônico (Density Meter DMA 4500M, Anton Paar, Graz, Áustria), e expresso em % v/v.

3.2.2.4 Análise de Densidade

A densidade dos licores foi medida em densímetro eletrônico (Density Meter DMA 4500M, Anton Paar, Graz, Áustria), e expressa em g/cm³.

3.2.2.5 Análise de cor

Os resultados foram expressos nas coordenadas do espaço de cores da Comissão Internacional d'Eclairage (CIE) L*, a* e b*. As amostras de licor foram analisadas em colorímetro digital (CM-5-ID, KONICA MINOLTA, Osaka, Japão). O parâmetro L*, determina a luminosidade (branco = 100 e preto = 0), a* as coordenadas de verde (-a) a vermelho (+a) e b*, coordenadas de azul (-b) a amarelo (+b). O parâmetro Chroma (C*) referente a intensidade de cor, foi calculado pela Equação 1. O parâmetro ângulo Hue (h°) referente a tonalidade, foi calculado pela Equação 2 ou 3.

As diferenças totais de cor (ΔE^*) entre as amostras testadas (após a maturação) e a amostra controle (sem madeira-L1) foram calculadas de acordo com a Equação 4.

$$C^* = (a^2 + b^2)^{1/2} \quad (1)$$

$$h^* = \tan^{-1} (b^*/ a^*) + 180^\circ \text{ quando } a^* < 0 \quad (2)$$

$$h^* = \tan^{-1} (b^*/ a^*) \text{ quando } a^* > 0 \quad (3)$$

$$\Delta E^* = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2} \quad (4)$$

3.2.2.6 Perfil de açúcares por CLAE

Os açúcares glucose, frutose e sacarose, foram determinados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), Alliance 2695 (Waters, Milford, MA, EUA). O sistema possui uma bomba quaternária, desgaseificador, injetor automático e detector de índice de refração 2414 (Waters, Milford, MA, EUA). A separação ocorreu em coluna Aminex HPX-87H (300 x 7,8 mm), eluição foi a 30 °C (coluna e detector), com taxa de fluxo de 0,5 mL/min, usando ácido sulfúrico 5 mM como fase móvel. As amostras de licor de maçã foram diluídas

1:10 (v/v) com água ultrapura e depois filtrada através de um filtro de seringa de nylon de 0,22 µm (Filtrilo, Colombo, Paraná, Brasil) (Santos *et al.*, 2018).

As concentrações foram calculadas a partir de uma curva padrão de sacarose ($S=1,25 \times 10^{-7} \times \text{área} - 0,0104$; $R^2 = 0,9913$); de glucose ($G= 1,11 \times 10^{-7} \times \text{área} + 0,0041$; $R^2 = 0,9925$) e de frutose ($F=1,11 \times 10^{-7} \times \text{área} + 0,0083$; $R^2 = 0,9926$); previamente preparadas e os resultados foram expressos em gramas por litro de licor (g/L). Todas as determinações foram realizadas em triplicata. A determinação de açúcar total (g/L) foi obtida a partir da soma das concentrações das frações de sacarose, glucose e frutose.

3.2.2.7 Determinação dos compostos fenólicos totais (FT)

O teor de compostos fenólicos totais foi determinado por análise colorimétrica utilizando o reagente de Folin Ciocalteu, como descrito por Singleton e Rossi (1965). As análises foram conduzidas em tubos de ensaio, com adição de 4,2 mL de água destilada, 50 µL dos licores diluídos (1:2) e 250 µL do reativo de Folin Ciocalteu diluído (1:10). Depois de 3 min de reação, 500 µL de carbonato de sódio saturado (20% m/v) foi adicionado nos tubos e agitado por 5 segundos em vortex. As amostras foram mantidas em local escuro por 1 hora, e posteriormente foi efetuada com leitura de absorvância em espectrofotômetro (EPOCH microplate spectrophotometer, Bio Tek, USA) a 720 nm. As concentrações foram calculadas a partir de uma curva padrão de ácido clorogênico ($FT = 769,23 \times \text{absorvância} - 10,77$); $R^2 = 0,9954$) previamente preparada e os resultados foram expressos em miligramas equivalentes de ácido clorogênico por litro (mg EAC/L). Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

3.2.2.8 Determinação de Atividade Antioxidante

Métodos *in vitro* podem ser aplicados, permitindo a determinação da atividade antioxidante com base nas propriedades de eliminação de radicais. Ensaio de eliminação de radicais inclui métodos baseados em mecanismos de transferência de átomo de hidrogênio (TAH) ou transferência simples de elétron (TSE). Ensaios de 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH), 2,2'-azino-bis (ácido 3-etilbenzotiazolona-6-sulfônico) (ABTS) e poder antioxidante de redução férrica (FRAP) representam os principais métodos utilizados. Eles produzem resultados comparáveis para a atividade antioxidante visto que a abordagem do método é quase equivalente: uma reação antioxidante com um radical orgânico (ensaio DPPH e ABTS) ou com um complexo de Fe(III) (ensaio FRAP). Além disso, são complementares e, portanto,

resultados mais confiáveis/robustos sobre o antioxidante atividade são atingidos. (Oliveira-Alves *et al.*, 2022)

Para a determinação da atividade antioxidante deste trabalho, os métodos utilizados foram o do poder de redução do ferro, FRAP, segundo Benzie e Strain (1996); o método da captura do radical livre DPPH, de acordo com Brand-Willians, Cuvelier e Berset (1995) e o método de descoloração do cátion ABTS, descrito por Re *et al.* (1999), adaptados para o leitor de microplacas, e com leitura de absorbância em espectrofotômetro (EPOCH microplate spectrophotometer, Bio Tek, USA).

No método de FRAP, a medida é baseada no poder de redução dos antioxidantes presentes nos licores, no qual um potencial antioxidante reduz o íon férrico (Fe^{3+}) para o íon ferroso (Fe^{2+}), formando um complexo azul ($\text{Fe}^{2+}/\text{TPTZ}$), no qual aumenta a absorção a 593 nm. O reagente foi preparado pela mistura do tampão acetato (300 mM, pH 3,6), com uma solução de 10 mM TPTZ em 40 mM HCl, e 20 mM FeCl_3 na proporção de 10:1:1 (v/v/v). Uma alíquota de 20 μL de amostra diluída (1:5), foi colocada em microplaca, seguido de 280 μL do reagente FRAP, recém-preparado. A microplaca com a mistura foi agitada por trinta segundos e mantida no escuro em repouso, por trinta minutos, seguido de leitura das absorbâncias a 593 nm em espectrofotômetro de microplaca. A curva padrão FRAP = $454,54 \times \text{absorbância} - 16,77$; $R^2 = 0,9982$ foi plotada usando diferentes concentrações de Trolox (50-500 $\mu\text{mol/L}$). Os resultados foram expressos em μmol de equivalente de Trolox por litro de licor ($\mu\text{mol TE/L}$). Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

Este método DPPH consiste em determinar a capacidade de doar hidrogênio das moléculas e não produzir reações de oxidação em cadeia ou reagir com radicais livres intermediários. No método foi utilizado 50 μL de amostra diluída (1:5) acrescido de 250 μL do reagente DPPH (125 $\mu\text{mol/L}$), realizando a leitura a 517 nm após o período de trinta minutos em ausência de luz. A curva padrão DPPH = $3,69 \times \% \text{redução} + 15,06$; $R^2 = 0,9988$ foi plotada usando diferentes concentrações de Trolox (50-350 $\mu\text{mol/L}$). Os resultados foram expressos em μmol de equivalente de Trolox por litro de licor ($\mu\text{mol TE/L}$). Todas as determinações foram realizadas em triplicatas. Metanol foi usado com um controle negativo (branco). A atividade de eliminação dos radicais livres de cada amostra de licor foi calculada usando a Equação 5.

$$\text{Atividade antioxidante (\% redução)} = [1 - (\text{Abs}_{517\text{amostra}}/\text{Abs}_{517\text{branco}})] \times 100 \quad (5)$$

E para o método de ABTS, as soluções estoques incluíram a solução de ABTS (7 mmol/L) e a solução de persulfato de potássio (2,45 mmol/L), que foram preparadas e misturadas em igual quantidade e deixada reagir por 16 h à temperatura ambiente (25 °C) no escuro. A solução foi então diluída pela mistura de 4 mL da solução de ABTS e completadas até 200 mL de água destilada. Para a análise, 20 µL de amostra diluída (1:5) foi acrescida de 280 µL do reagente ABTS e a mistura foi deixada em repouso no escuro por trinta minutos. Em seguida, a leitura foi efetuada a 734 nm. A curva padrão ABTS = 6,48 x % redução – 50,38; R² = 0,9918, foi plotada usando diferentes concentrações de Trolox (50-500 µmol/L). Os resultados foram expressos em µmol de equivalente de Trolox por litro de licor (µmol TE/L). Todas as determinações foram realizadas em triplicatas. A atividade de eliminação dos radicais livres de cada amostra de licor foi calculada de forma similar ao DPPH, utilizando a Equação 6.

$$\text{Atividade antioxidante (\% redução)} = [1 - (\text{Abs}_{734\text{amostra}}/\text{Abs}_{734\text{branco}})] \times 100 \quad (6)$$

3.2.2.9 Identificação e quantificação de compostos fenólicos e furânicos individuais

Uma amostra de 50 mL de cada licor, foi concentrada por evaporação sob vácuo (45 °C) em evaporador rotativo (Tecnal TE-211, Piracicaba, SP, Brasil), congelado em ultra freezer (NUAIRE, NU-9668GC, MN, USA), e posteriormente liofilizada (SL - 404, Solab, Piracicaba, SP, Brasil). As amostras foram reconstituídas com 7 mL de metanol: água (75:25, v/v) e filtradas em filtro de seringa de nylon 0,22 µm (Filtrilo, Colombo, Paraná, Brasil) antes da análise.

A análise de compostos fenólicos individuais foi realizada com identificação e quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em cromatógrafo Nexera-i LC-2040C 3D PLUS (Shimadzu, Tokio, Japão) com análise por software LabSolutions Lite. A separação foi realizada em coluna XTerra MS C₁₈ (4,6 x 250 mm, 5 µm) (Waters, EUA) a 30 °C. A fase móvel foi composta pelo solvente A (ácido acético a 2,0% v/v) e solvente B (metanol/água/ácido acético a 70:28:2; v/v/v). O gradiente a seguir foi aplicado: 5% de B (0 a 19 minutos), 5 a 40% de B (19 a 31 minutos), 40 a 65% de B (31,01–44 min), seguido de uma corrida isocrática a 5% de B (5 min) e recondicionamento da coluna (5% de B, 5 min). A taxa de fluxo foi de 0,9 mL/min (Krüger *et al.*, 2024). A identificação dos compostos foi realizada comparando o tempo de retenção e espectros com os de padrões.

A quantificação foi realizada usando as curvas de calibração dos padrões (4, 8, 16, 24, 32 - 40 mg/L). Foi utilizada a mesma equação do composto floridzina para o composto floretin-2 xyloglucosídeo, porque não havia reagente padrão para elaborar a curva padrão. As equações de regressão dos padrões, limite de detecção, limite de quantificação, tempo de retenção, e comprimento de onda usados para quantificar os compostos fenólicos nas amostras de licores são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Parâmetros cromatográficos de compostos individuais obtidos por CLAE

Compostos Fenólicos	TR (min)	Banda UV (nm)	Regressão Linear (mg/L)	R ²	LOD (µg/mL)	LOQ (µg/mL)
Ácido gálico	5,7	271	$Y = 32277x - 4623,5$	0,9998	0,06	0,19
5-HMF	7,5	285	$Y = 53706x - 59267$	0,9999	0,11	0,34
Furfural	9,8	275	$Y = 99727x + 3397,1$	0,9997	0,08	0,24
Ácido clorogênico	15,9	325	$Y = 48273x - 46395$	0,9998	0,14	0,43
Ácido vanílico	17,0	260	$Y = 36617x - 3506,6$	0,9998	0,05	0,15
Ácido cafeico	17,5	321	$Y = 113254x - 2 \times 10^6$	0,9885	0,21	0,65
Ácido siríngico	19,0	275	$Y = 97168x + 853,2$	0,9998	0,06	0,18
Vanilina	19,5	280	$Y = 164965x - 14343$	0,9998	0,11	0,35
Siringaldeído	21,3	305	$Y = 165776x - 4100,8$	0,9998	0,13	0,40
Ácido p-coumárico	23,1	310	$Y = 219324x - 13060$	0,9998	0,15	0,46
Coniferaldeído	27	340	$Y = 133278x - 20651$	0,9998	0,18	0,54
Ácido ferúlico	25,4	322	$Y = 74555x - 13685$	0,9998	0,11	0,34
Ácido elágico	34,4	255	$Y = 72104x - 1987,8$	0,9966	0,85	2,59
Floretin-2 xyloglucosídeo	34,6	285	$Y = 40965x - 5110577$	0,9997	0,10	0,31
Floridzina	35,4	285	$Y = 40965x - 5110577$	0,9997	0,10	0,31

Nota 1: TR = tempo de retenção; LOD = limite de detecção; LOQ = limite de quantificação

Nota 2: 5-HMF = 5-Hidroximetil furfural

3.2.2.10 Análise sensorial

A análise sensorial foi iniciada após a aprovação do projeto CAAE 087659919.6.0000.0105 pelo Comitê de Ética em Pesquisa (COEP) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

Para avaliação sensorial foi utilizada o teste discriminatório de comparação múltipla. Este método estabelece diferença e preferência comparativa entre uma amostra padrão mais as amostras testes (Dutcosky, 2019). Uma escala hedônica de 9 pontos foi utilizada a fim de comparar cada amostra teste com a amostra padrão com relação ao sabor amadeirado, sabor de fruta e gosto doce. Uma última pergunta foi realizada a fim de compreender de maneira geral, qual era a preferência das amostras comparando com a amostra padrão. Os cinco licores foram utilizados, sendo que o L1 foi considerado a amostra padrão, ou seja, sem a presença de madeira.

Antes da análise sensorial as amostras teste de licor mais a amostra padrão foram mantidas em temperatura de 20 °C. Todas as amostras foram servidas juntamente com o padrão, em volume de 5 mL em copos plásticos transparentes e codificados, mais um com copo de água. Um grupo de 33 voluntários não treinados entre 18 e 50 anos de idade foram recrutados e devidamente informados sobre os critérios, cuidados e riscos do experimento. Os voluntários acessaram a ficha de avaliação sensorial (Apêndice 4) via QRcode (Apêndice 3).

3.2.2.11 Análise estatística

Os dados foram apresentados como média e desvio padrão. As diferenças entre as amostras foram avaliadas por meio do teste t-Student ou pela análise de variância (ANOVA, fator único), seguido de teste de médias de Fischer LSD. Os produtos de Pearson (r) foram utilizados para avaliar a força de correlação entre os parâmetros analisados, e foi considerado significativo $p < 0,05$. No teste de comparação múltipla, em caso de haver diferença apontada pelo teste de ANOVA foi avaliado pelo do teste de Dunnett (Dutcosky, 2019).

Todas as análises estatísticas foram realizadas no software STATISTICA v. 13.2 (Stat-Soft Inc., Tulsa, OK, USA).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Análises físico-químicas dos licores de maçã

Na Tabela 3.2 encontram-se os resultados físico-químicos dos tempos inicial e final de cada licor. Com relação a acidez, houve um acréscimo em todos os licores, mas sem diferença significativa entre eles, o que é esperado durante o período de maturação de bebidas, onde ácidos fenólicos se solubilizam na bebida.

Observando a densidade, percebe-se uma relação com a quantidade de açúcar total. No licor 5, que recebeu *chips* de jequitibá, ao final de 120 dias, apresentou maior quantidade de açúcar total também apresentou a maior densidade.

Tabela 3.2. Parâmetros físico-químicos dos licores de maçã envelhecidos após 120 dias

Análises	Tempo	LICORES				
		L1	L2	L3	L4	L5
		Controle s/m	Carvalho MSQ	Carvalho MQ	Castanheira	Jequitibá
pH	Ti	4,42 ± 0,00	4,42 ± 0,00	4,42 ± 0,00	4,42 ± 0,00	4,42 ± 0,00
	Tf	4,42 ^a ± 0,02	4,38 ^b ± 0,00	4,39 ^b ± 0,00	4,41 ^a ± 0,00	4,39 ^b ± 0,01
Acidez, g/100mL	Ti	0,097 ± 0,170	0,097 ± 0,170	0,097 ± 0,170	0,097 ± 0,170	0,097 ± 0,170
	Tf	0,201 ^a ± 0,010	0,192 ^a ± 0,004	0,195 ^a ± 0,000	0,195 ^a ± 0,008	0,197 ^a ± 0,007
Densidade, g/cm ³	Ti	1,020 ± 0,001	1,020 ± 0,001	1,020 ± 0,001	1,020 ± 0,001	1,020 ± 0,001
	Tf	1,018 ^b ± 0,002	1,017 ^b ± 0,001	1,018 ^b ± 0,000	1,018 ^b ± 0,001	1,021 ^a ± 0,001
Açúcar total, g/L	Ti	105,73 ± 0,05	105,73 ± 0,05	105,73 ± 0,05	105,73 ± 0,05	105,73 ± 0,05
	Tf	112,48 ^b ± 1,46	112,41 ^b ± 0,43	110,28 ^c ± 0,28	111,77 ^b ± 0,20	114,00 ^a ± 0,37
sacarose, g/L	Ti	7,14 ± 0,02	7,14 ± 0,02	7,14 ± 0,02	7,14 ± 0,02	7,14 ± 0,02
	Tf	4,90 ^a ± 0,24	5,07 ^a ± 0,13	5,03 ^a ± 0,12	4,98 ^a ± 0,14	4,45 ^b ± 0,09
glucose g/L	Ti	21,37 ± 0,01	21,37 ± 0,01	21,37 ± 0,01	21,37 ± 0,01	21,37 ± 0,01
	Tf	23,84 ^b ± 0,22	23,63 ^b ± 0,12	23,12 ^d ± 0,07	23,38 ^c ± 0,10	24,12 ^a ± 0,05
frutose, g/L	Ti	77,21 ± 0,02	77,21 ± 0,02	77,21 ± 0,02	77,21 ± 0,02	77,21 ± 0,02
	Tf	83,73 ^b ± 1,08	83,71 ^b ± 0,17	82,13 ^c ± 0,11	83,39 ^b ± 0,00	85,44 ^a ± 0,31

Nota 1: Resultados expressos em média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indica diferença significativa (p<0.05) de acordo com teste Fisher LSD.

Nota 2: Ti – tempo inicial; Tf – tempo final

Uma observação relevante com relação aos açúcares, ao longo do período há uma hidrólise da sacarose em glucose e frutose, devido ao meio ácido dos licores de maçã. Os resultados cromatográficos evidenciam uma alteração das proporções entre os três açúcares, uma redução da sacarose e um acréscimo em glucose e em frutose.

Com relação a contribuição de açúcar total após 120 dias, percebe-se que o licor que recebeu madeira queimada (L3), apresentou menor quantidades, isso pode ser explicado devido a caramelização dos açúcares disponíveis na superfície da madeira e transformados em outros compostos. O L5, que recebeu *chips* de jequitibá, contribuiu com mais açúcares na composição.

3.3.2. Análises de fenóis totais, atividade antioxidante e compostos individuais

A Tabela 3.3 demonstra os resultados de fenóis totais, expressos em mg EAC/L, e atividade antioxidante, expressos em µmol TE/L, de todos os licores ao final de 120 dias, e do L1 também no tempo zero, para efeito de comparação.

Tabela 3.3. Resultado de fenóis totais (mg EAC/L) e atividade antioxidante ($\mu\text{mol TE/L}$)

Licores	FT	DPPH	FRAP	ABTS
L1(s/mad) (tempo = 0)	372,23 ^a \pm 11,46	2171,72 ^a \pm 25,59	2048,64 ^a \pm 31,82	2537,20 ^a \pm 43,15
L1(s/mad) (tempo = 120 dias)	213,08 ^d \pm 4,01	1597,78 ^d \pm 81,05	1610,45 ^c \pm 39,63	2101,25 ^b \pm 14,27
L2 (carvalho MSQ)	244,62 ^b \pm 4,21	1968,38 ^b \pm 27,37	1999,85 ^a \pm 118,56	2605,71 ^a \pm 30,03
L3 (carvalho MQ)	241,03 ^b \pm 7,63	1684,98 ^c \pm 42,13	1790,76 ^b \pm 6,79	2172,87 ^b \pm 14,27
L4 (castanheira MSQ)	227,44 ^c \pm 6,43	1695,88 ^c \pm 33,69	1630,15 ^c \pm 3,96	1929,98 ^c \pm 181,22
L5 (jequitibá MSQ)	227,95 ^c \pm 6,79	1515,26 ^c \pm 40,28	1342,27 ^d \pm 4,78	1861,47 ^c \pm 65,39

Nota 1: mg EAC/L – mg equivalentes de ácido clorogênico/litro; $\mu\text{mol TE/L}$ - μmol de TROLOX/litro

Nota 2: MSQ = madeira sem queima; MQ = madeira queimada

Nota 3: Resultados expressos em média \pm desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna indica diferença significativa ($p < 0.05$) de acordo com teste Fisher LSD.

Ao final dos 120 dias, o L1-licor controle, apresentou redução 42% do conteúdo inicial de fenóis totais. O que também é evidenciado pelos resultados de atividade antioxidante pelas três metodologias, redução de 26% por DPPH, 21% por FRAP e 17% por ABTS. Como não há presença de cubo de madeira a tendência realmente era de redução, devido a oxidação de compostos fenólicos e possível precipitação juntamente com compostos orgânicos presentes.

Já observando os licores que receberam os distintos cubos de madeira, houve diferença significativa entre eles. O licor L2 que recebeu carvalho sem queima apresentou os maiores resultados tanto em termos de fenóis totais como em todas as metodologias para atividade antioxidante, seguido do carvalho com queima e castanheira. Já o licor com jequitibá apresentou os menores resultados.

Os resultados entre carvalho sem queima e carvalho com queima foi como esperado. Krüger *et al.* (2024) também encontrou este comportamento. Durante processo de tosta da madeira vários compostos fenólicos sofrem degradação e até mesmo alteração. Com isso, suas contribuições para atividade antioxidante são reduzidas.

Quando comparando os resultados de L2 e L3, percebe-se que não há diferença significativa em termos de fenóis totais, mas em termos de atividade antioxidante o L2 que recebeu carvalho sem queima, os valores foram superiores nas três metodologias, 17% a mais por DPPH, 12% por FRAP e 20% por ABTS. Esta diferença pode ser explicada observando os valores dos compostos fenólicos individuais presentes em cada licor, expostos na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Perfil compostos (mg/L) dos licores de maçã obtido por CLAE.

Compostos fenólicos	LICORES					
	L1 (s/mad) tempo=0	L1(s/mad) tempo = 120 dias	L2 carvalho (MSQ)	L3 carvalho (MQ)	L4 castanheira (MSQ)	L5 Jequitibá (MSQ)
Ácido gálico	nd	nd	2,12 ^a ± 0,07	0,64 ^d ± 0,14	1,61 ^b ± 0,15	1,23 ^c ± 0,07
5-HMF	0,59 ^b ± 0,01	0,74 ^{ab} ± 0,10	0,96 ^a ± 0,02	0,98 ^a ± 0,22	0,69 ^b ± 0,19	0,59 ^b ± 0,11
Furfural	nd	nd	nd	0,25 ± 0,22	nd	nd
Ác. clorogênico	27,99 ^a ± 1,29	14,92 ^{cd} ± 0,08	14,93 ^{cd} ± 0,08	15,61 ^{bc} ± 0,03	16,48 ^b ± 0,07	14,16 ^d ± 0,09
Ac. vanílico	1,37 ^b ± 0,12	1,03 ^c ± 0,12	1,12 ^{bc} ± 0,16	1,65 ^a ± 0,15	1,03 ^c ± 0,11	0,65 ^d ± 0,20
Ác. cafeico	4,96 ^c ± 0,09	5,42 ^a ± 0,05	5,12 ^b ± 0,12	5,09 ^{bc} ± 0,04	5,07 ^{bc} ± 0,11	5,51 ^a ± 0,05
Ác. siríngico	nd	nd	nd	2,08 ± 0,04	nd	nd
Vanilina	0,51 ^b ± 0,02	0,35 ^c ± 0,04	0,39 ^c ± 0,05	0,67 ^a ± 0,05	0,34 ^c ± 0,04	0,24 ^d ± 0,09
Siringaldeído	nd	nd	nd	1,36 ± 0,03	nd	nd
Ác. p-coumárico	nd	nd	0,45 ^b ± 0,06	0,53 ^b ± 0,02	0,48 ^b ± 0,04	0,87 ^a ± 0,24
Ác. ferúlico	nd	nd	0,28 ^b ± 0,07	0,25 ^b ± 0,05	0,26 ^b ± 0,00	0,38 ^a ± 0,04
Coniferaldeído	nd	nd	nd	0,25 ± 0,02	nd	nd
Ác. elágico	2,55 ^b ± 0,16	3,28 ^{ab} ± 0,32	3,43 ^a ± 0,27	3,11 ^{ab} ± 0,12	3,51 ^a ± 0,22	3,61 ^a ± 1,02
Floretin 2-xiloglucosídeo	8,12 ^b ± 0,09	8,87 ^{ab} ± 0,63	9,49 ^a ± 0,12	9,28 ^a ± 0,40	9,18 ^a ± 0,24	9,09 ^a ± 0,90
Floridzina	5,23 ^b ± 0,05	6,33 ^{ab} ± 0,39	6,56 ^a ± 0,72	6,53 ^a ± 0,84	6,49 ^a ± 1,04	6,94 ^a ± 0,51

Nota 1: L2, L3, L4 e L5 – dados coletados em 120 dias; nd = não detectado

Nota 2: MSQ = madeira sem queima; MQ = madeira queimada

Nota 3: Resultados expressos em média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indica diferença significativa ($p < 0,05$) de acordo com teste Fisher LSD.

Através da análise de compostos por CLAE, foi possível detectar 15 compostos fenólicos ao total. O L3, que recebeu carvalho com queima apresentou todos os compostos. Esta condição já sinaliza que a condição de queima ou não da madeira altera a composição dos compostos presentes que migraram para o licor.

Também é importante relacionar quais compostos se originam do suco de maçã e quais se originam dos *chips* de madeira, e quais são comuns as duas fontes. Os compostos 5-HMF, ácido clorogênico, ácido vanílico, ácido cafeico, vanilina, ácido elágico, floretin 2-xiloglucosídeo e floridzina foram encontrados em todos os licores.

Exclusivamente do suco de maçã, pode-se destacar o ácido clorogênico, floridzina e ácido cafeico. Ao longo dos 120 dias foi evidente a redução no teor de ácido clorogênico, quando se compara com o L1 no tempo=0. Já o ácido cafeico e a floridzina mostraram-se mais estáveis ao longo do tempo.

O composto vanilina apresentou um valor superior em 72% quando comparado com os licores que receberam carvalho com queima e sem queima (L3 e L2, respectivamente), o ácido vanílico apresentou um valor superior em 47%. Canas *et al.* (2019), reforçam que estes

compostos são presentes na forma livre em madeira de carvalho são produzidos a partir da degradação térmica da lignina e quando em contato com o álcool das bebidas são liberados para o meio.

Exclusivamente da madeira, foi detectado o ácido gálico, furfural, ácido siríngico, siringaldeído, ácido p-coumárico, ácido ferúlico e coniferaldeído. Um componente que se destaca na Tabela 3.4 é o ácido gálico presente nos 4 licores que receberam madeira, mas em uma quantidade significativa no L2 (2,12 mg/L), que recebeu carvalho sem queima. Já no L3 que recebeu carvalho com queima a quantidade deste componente foi a menor. Oliveira-Alves *et al.* (2022) reforçam que o tratamento térmico nas madeiras utilizadas para envelhecimento degrada elagitaninos, como o ácido gálico e ácido elágico.

Na análise de correlação realizada no capítulo 2, deste trabalho, apresenta o ácido gálico com maior índice de correlação com a atividade antioxidante, pelas metodologias DPPH, FRAP e ABTS. Spiegel e colaboradores (2020) determinaram a atividade antioxidante dos ácidos fenólicos mais encontrados na natureza, e devido à presença de 3 grupos hidroxila no anel aromático, o ácido gálico foi um dos ácidos fenólicos que mais contribuíram para a atividade antioxidante, corroborando com o resultado do experimento neste capítulo.

Foi detectado exclusivamente no L3, que recebeu carvalho com queima, os compostos furfural, ácido siríngico, siringaldeído e coniferaldeído. De acordo com alguns autores, a presença desses compostos é esperada na presença de carvalho com queima, devido a degradação térmica da lignina e no caso do furfural pelo aquecimento de pentoses com origem da hemicelulose (Canas *et al.*, 2020; Guerrero-Chanivet *et al.*, 2020).

Canas *et al.* (2017) fizeram uma revisão e estabeleceram algumas faixas de concentração (mg/L) encontradas em destilados de vinho de alguns países: siringaldeído: 0,20–34,20; coniferaldeído: 0,05–12,94 e ácido siríngico: 0,40–17,18. A amplitude das faixas demonstra como a ciência do envelhecimento de bebidas não é exata, muitos fatores podem contribuir para estas variações como já foi elucidado na revisão bibliográfica.

Com relação às outras madeiras, o L5 que recebeu madeira jequitibá, apresentou os maiores teores de ácido p-coumárico e ácido ferúlico quando comparado com os demais. Bortoletto e Alcarde (2013) testaram envelhecer cachaças em barris confeccionados com diferentes madeiras por 36 meses. Encontraram valores elevados de ácido vanílico, ácido siríngico e vanilina, utilizando jequitibá-rosa, equiparados a resultados como do carvalho.

Não houve nenhum destaque no licor L4 que recebeu castanheira, mas como o teor de ácido gálico foi superior ao do L5, seus teores de fenóis totais e atividade antioxidante foram superiores.

3.3.3 Análise de cor

A cor é um atributo sensorial que pode identificar o grau de maturação e envelhecimento e é usualmente utilizado como critério de qualidade para bebidas (Lea; Piggot, 2003). Na Figura 3.3 visualiza-se o aspecto final dos licores após 120 dias. A diferença é muito sutil para concluir apenas utilizando o olho humano, os parâmetros de cor obtidos em colorímetro digital se encontram na Tabela 3.5, e possibilitam de forma mais precisa ajudar na discussão dos resultados.

Figura 3.3. Imagem de licores de maçã envelhecidos com diferentes madeiras



Fonte: A autora.

Na Tabela 3.5 visualiza-se os resultados obtidos em colorímetro digital dos licores maturados com madeiras diferentes após 120 dias. Analisando a diferença total de cor (ΔE) nos licores, percebe-se que o L3 que recebeu carvalho queimado, apresentou maior diferença com 2,73. Segundo Pathare *et al.* (2013) as diferenças na cor perceptível podem ser classificadas analiticamente como muito distintas ($\Delta E > 3$), distintas ($1,5 < \Delta E < 3$) e pequenas diferenças ($1,5 < \Delta E$). O L3 que recebeu carvalho queimado pode ser classificado como distinto e os demais como pequenas diferenças.

Tabela 3.5. Resultados dos parâmetros de cor obtidos por colorímetro digital

Licores	L*	a*	b*	h°	C	ΔE
L1(s/mad) (tempo = 0)	88,31 ^f ± 0,03	1,13 ^c ± 0,02	60,04 ^a ± 0,08	88,92 ^b ± 0,02	60,05 ^a ± 0,08	
L1(s/mad) (tempo = 120 dias)	89,35 ^c ± 0,02	0,97 ^d ± 0,01	49,99 ^d ± 0,04	88,89 ^c ± 0,01	49,99 ^d ± 0,04	
L2 (carvalho MSQ)	88,9 ^d ± 0,01	1,23 ^b ± 0,01	50,25 ^c ± 0,02	88,59 ^d ± 0,01	50,26 ^c ± 0,02	0,58
L3 (carvalho MQ)	88,45 ^e ± 0,02	1,96 ^a ± 0,02	52,34 ^b ± 0,03	87,85 ^e ± 0,02	52,37 ^b ± 0,03	2,73
L4 (castanheira MSQ)	89,67 ^a ± 0,01	0,82 ^e ± 0,01	48,58 ^f ± 0,01	89,03 ^a ± 0,01	48,58 ^f ± 0,01	1,46
L5 (jequitibá MSQ)	89,46 ^b ± 0,01	0,97 ^d ± 0,01	49,18 ^e ± 0,02	88,87 ^c ± 0,01	49,19 ^e ± 0,02	0,82

Nota 1: L2, L3, L4 e L5 – dados coletados em 120 dias

Nota 2: Resultados expressos em média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna indica diferença significativa ($p < 0.05$) de acordo com teste Fisher LSD.

Durante o período de 120 dias de maturação não houve grande aumento na luminosidade. Resultado que diverge em parte de Krüger *et al.* (2024), onde houve ganho maior de luminosidade, devido a utilização de suco bruto com adição de enzima, produzindo uma quantidade de precipitado maior. Essa diferença pode ser explicada pela formulação do licor que neste trabalho utilizou suco despectinizado, gerando menos precipitado e consequente menos clarificação.

Ainda avaliando a luminosidade, os licores L2 e L3 que receberam carvalho e carvalho com queima, os valores de L* foram menores, o que pode ser explicado pela quantidade maior em fenóis totais presentes nesses licores.

Todos os licores apresentaram índice a* positivo, ou seja, mais próximo do tom vermelho, o que significa um aspecto positivo para um licor de maçã. O L3 apresentou o maior valor seguido do L2. Ambos receberam *chips* de carvalho, mas o L3 recebeu madeira com queima. O mesmo comportamento ocorreu com o índice b*.

Segundo Canas *et al.* (2019), alguns fatores contribuem para ganho de cor durante envelhecimento. Condensação entre taninos (via acetaldeído) e presença de melanoidinas (compostos formados durante reação de Maillard) são alguns dos principais fatores. A reação de Maillard ocorre sobre os açúcares presentes na madeira durante processo de tosta, na preparação dos barris.

Avaliando o ângulo Hue (h°), observa-se que todos os licores, apresentaram valores inferiores a 90°, ou seja, com uma tonalidade entre amarelo-laranja-vermelho. Os valores ficaram muito próximos e variando entre 87 e 89.

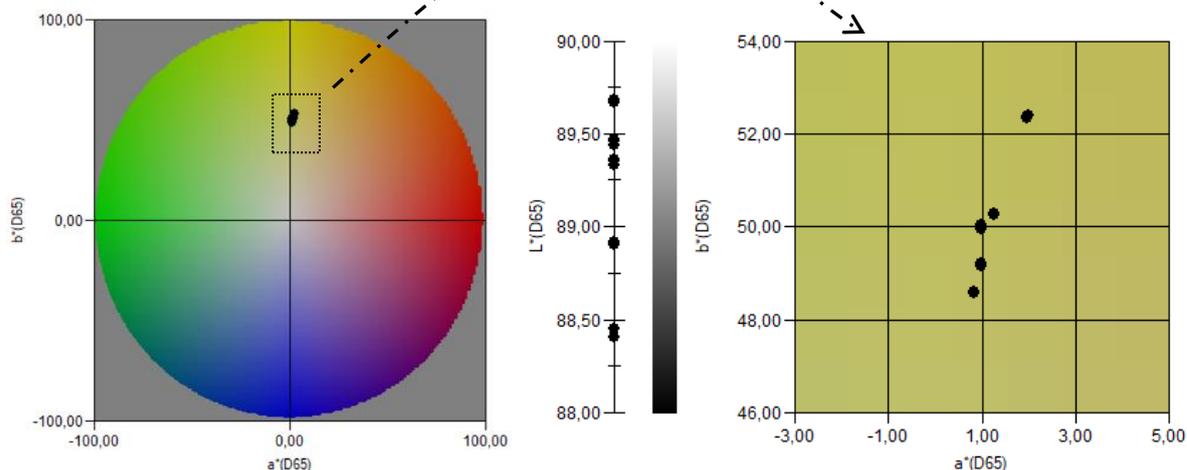
Quando avaliado o índice Chroma, o L3 também apresentou o maior valor ($C^*=52,37$), ou seja, com mais intensidade de cor. O valor de Chroma está diretamente relacionando aos valores de a^* e b^* , que também foram superiores no L3 que recebeu carvalho com queima.

O L5, que recebeu *chips* de jequitibá, apresentou os resultados menos significativos quando comparados com o licor controle, contribuindo com menos cor ao licor.

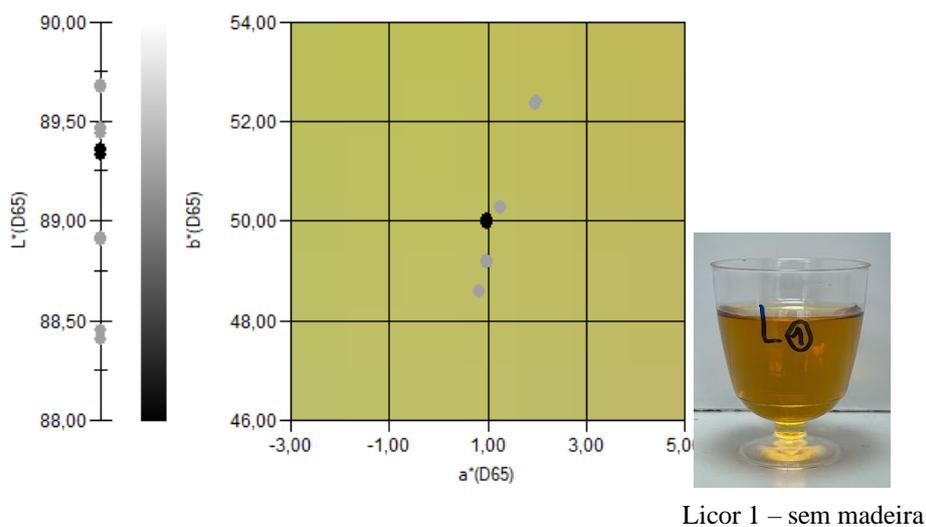
Na figura 3.4 é possível visualizar os gráficos colorimétricos que mostram sutis, mas significativas diferenças entre os licores. O gráfico A mostra todos os licores e à direita com um aumento para melhorar a visualização.

Figura 3.4. Gráficos colorimétricos dos licores envelhecidos

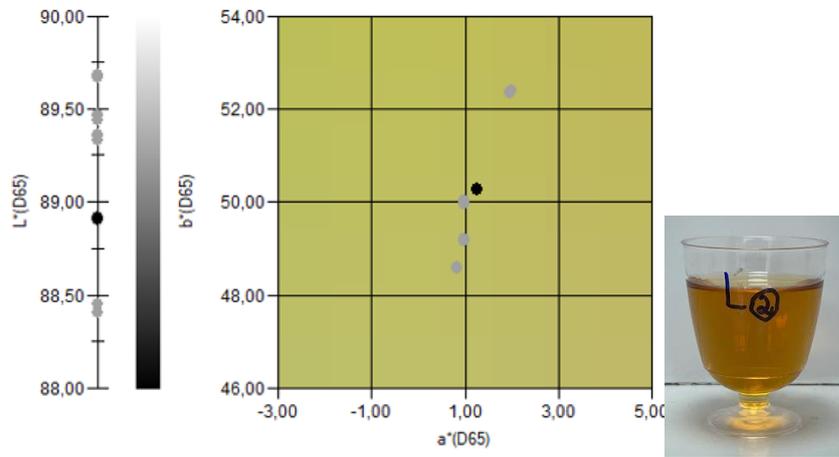
A – Gráfico com todos os licores



B – Gráfico L1

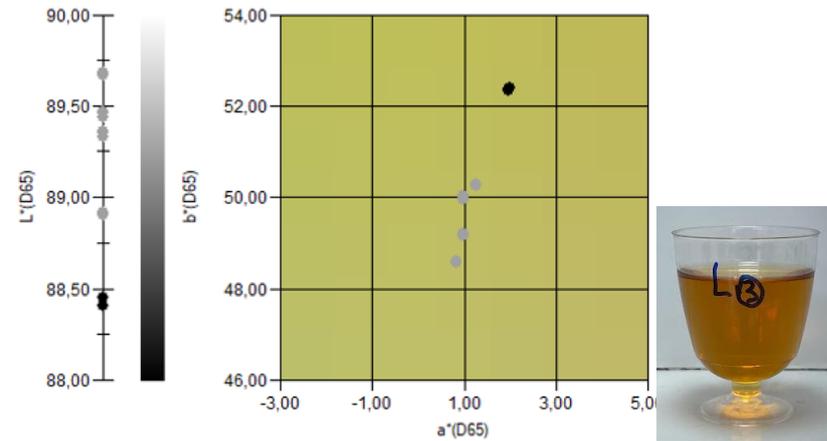


C – Gráfico L2



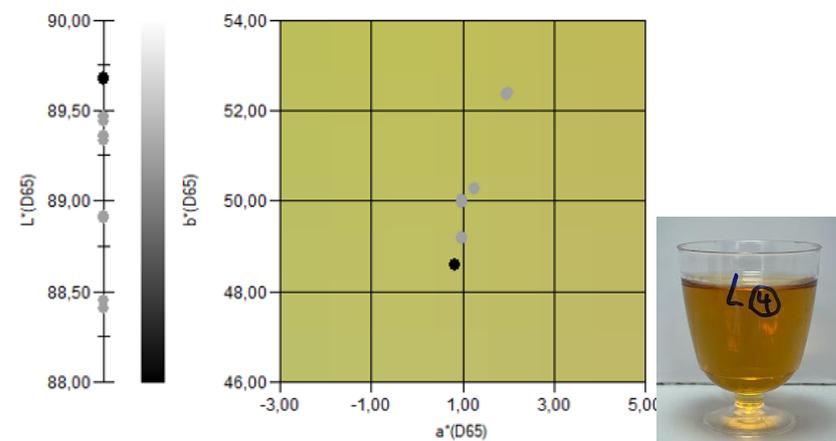
Licor 2 – carvalho sem queima

D – Gráfico L3



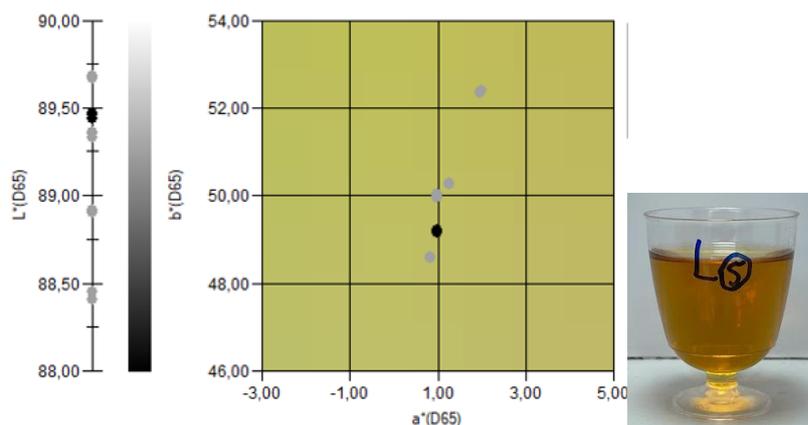
Licor 3 – carvalho com queima

E -Gráfico L4



Licor 4 – castanheira

F– Gráfico L5



Licor 5 – jequitibá

Destaque para o gráfico D, que posiciona os resultados do L3 com valor superior de a^* e de b^* , de forma a destacar dos demais. O L3 recebeu *chips* de carvalho com queima. A extração de compostos furânicos da superfície dos *chips*, pode ter contribuído com acréscimo de cor. Delgado-González *et al.* (2021) estudaram cinética da evolução da cor em destilados durante processo de envelhecimento. Constataram que no início do processo de envelhecimento a primeira contribuição de cor se origina a partir das substâncias que se encontram na superfície da madeira, principalmente em madeira que foram tostadas de forma intensa.

3.3.4 Análise Sensorial

Os resultados obtidos na análise sensorial podem ser visualizados na Tabela 3.6. com as notas médias de cada licor.

Tabela 3.6. Médias das notas recebidas de cada licor

	Padrão (L1)	L2 Carvalho SQ	L3 Carvalho CQ	L4 Castanheira	L5 jequitibá
Sabor amadeirado	5,50 ^a ± 1,55	5,38 ^a ± 1,98	5,75 ^a ± 1,97	5,37 ^a ± 1,56	5,72 ^a ± 1,53
Sabor maçã	5,43 ^a ± 1,48	5,37 ^a ± 1,56	5,34 ^a ± 1,96	5,40 ^a ± 1,56	5,25 ^a ± 1,60
Gosto doce	5,50 ^a ± 1,60	5,65 ^a ± 1,98	5,59 ^a ± 1,91	5,37 ^a ± 1,62	5,47 ^a ± 1,76
Preferência	5,69 ^a ± 1,69	5,53 ^a ± 1,84	5,53 ^a ± 2,15	5,62 ^a ± 1,52	5,84 ^a ± 1,67

Nota: Resultados expressos em média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indica diferença significativa ($p < 0.05$) de acordo com teste Fisher LSD.

O objetivo em aplicar o teste de comparação múltipla foi verificar se amostras de licor envelhecidos com as diferentes madeiras apresentariam diferença sensorial perceptível.

Pela análise de variância as amostras não apresentaram diferença significativa ao nível de 5%, com relação ao sabor amadeirado, ao sabor de maçã, ao gosto doce como também em termos de preferência. Portanto não foi aplicado teste de Dunnett.

Analisando a última linha da Tabela 3.6 observa-se uma discreta preferência pelo licor envelhecido com jequitibá comparando com o padrão. Os licores que receberam chips de carvalho receberam as menores notas.

Houve um intervalo de alguns meses entre o término da maturação e a realização da análise sensorial. Mesmo com os licores fechados, mantidos no escuro e sem variação de temperatura, eventualmente esse longo período de estocagem pode ter contribuído com a degradação e perda de compostos que são importantes durante a análise sensorial. Este tempo para realizar a análise pode ter comprometido as amostras suavizando ainda mais as diferenças, dificultando o processo discriminatório da metodologia.

3.4 CONCLUSÃO

Os licores que foram envelhecidos com chips de carvalho apresentaram resultados mais significativos ao final de 120 dias. O licor que recebeu carvalho sem queima apresentou os maiores resultados de fenóis totais e atividade antioxidante e o licor que recebeu madeira queimada apresentou maior intensidade de cor, provavelmente pela presença do composto furfural. Os valores maiores de atividade antioxidante no L2 se devem a presença de ácido gálico (2,12 mg/L) em maior concentração.

Os compostos furfural, ácido sirínico, siringaldeído e coniferaldeído foram detectados exclusivamente no licor que recebeu carvalho com queima.

Os chips de madeira de castanheira e jequitibá utilizados para maturar os licores L4 e L5, respectivamente, não apresentaram resultados significativos.

De acordo com a análise sensorial realizada, foi possível verificar que os licores envelhecidos com diferentes madeiras não apresentaram diferença significativa com relação ao sabor amadeirado, sabor de fruta e gosto doce. De maneira geral, os provadores não perceberam diferença com o licor padrão que foi envelhecido sem a presença de *chips* de madeira.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A formulação de licor de maçã utilizando suco despectinizado se mostrou mais interessante em termos de fenóis totais, atividade antioxidante e parâmetros colorimétricos para o produto final.

A utilização de bagaço na formulação do licor não demonstrou ganhos físico-químicos e fenólicos na qualidade final. Mas oportunizou descobrir que o bagaço de maçã pode ser utilizado fonte de biomassa para extração de 5-HMF.

Sensorialmente, os licores formulados com suco integral e enzima apresentaram os maiores resultados de aceitabilidade, em contrapartida aos licores formulados com bagaço de maçã desidratado.

A utilização de carvalho para envelhecer o licor de maçã contribuiu com mais compostos fenólicos e atividade antioxidante, como também parâmetros colorimétricos mais interessantes. Sendo que o *chips* sem queima contribui com maior valor em fenóis totais e atividade antioxidante e os *chips* com queima com maior intensidade de cor. A condição da presença de queima ou não nos *chips* contribuem diretamente no perfil fenólico e furânico encontrado nos licores.

Sobre as madeiras brasileiras castanheira e jequitibá também contribuíram com compostos fenólicos aos licores mas em quantidade inferior ao carvalho.

Pela metodologia de comparação múltipla foi verificado que não houve diferença significativa entre os licores envelhecidos com madeiras de diferentes origens botânicas, durante a avaliação sensorial.

REFERÊNCIAS

- ABREU-NARANJO, R., YORDI, E.G., RADICE, M., SCALVENZI, L., PEREZ-MARTINEZ, A. Preliminary Study Regarding the Optimization of the Accelerated Ageing of Sugar Cane Spirit by applying Ultrasound-Assisted Extraction and White Oak *Chips* (*Quercus alba*). **Food Analytical Methods**, v. 16, p.1120–1130, 2023.
- ALANÓN, M. E., CASTRO-VÁZQUEZ, L., DÍAZ-MAROTO, M. C., HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I., GORDON, M. H., & PÉREZ-COELHO, M. S. Antioxidant capacity and phenolic composition of different woods used in cooperage. **Food Chemistry**, v. 129, n. 4, p. 1584–1590, 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE MAÇÃ. **ABPM**. Anuário da Maçã – 2019, 2018 e 2017. Disponível em: <<http://www.abpm.org.br/annuals-da-maca>>. Acesso em: 1 de março 2023.
- ALBERTI, A. *et al.* Impact on chemical profile in apple juice and cider made from unripe, ripe and senescent dessert varieties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 65, p. 436–443, 2016.
- ALBERTI, A.; ZIELINSKI, A.A.F.; ZARDO, D.M.; MOTTIN, I.D.; NOGUEIRA, A.; MAFRA, G.I. Optimization of the extraction of phenolic compounds from apples using response surface methodology. **Food Chemistry**, v. 149, p. 151–158, 2014.
- ALVAREZ, L.V.H., ZIELINSKI, A.A.F., ALBERTI, A., NOGUEIRA, A. Monitoring of the phenolic compounds and in vitro antioxidant activity of apple beverages according to geographical origin and their type: A chemometric study. **LWT - Food Science and Technology**, v. 84, p. 385-393, 2017.
- AMPESE, L.C., SGANZERLA, W.G., DI DOMENICO ZIERO, H., COSTA, J.M., MARTINS, G., FORSTER-CARNEIRO, T. Valorization of apple pomace for biogas production: a leading anaerobic biorefinery approach for a circular bioeconomy. **Biomass Conversion and Biorefinery**, <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03534-6>, 2022.
- ANTONIC, B., JANCIKOVA, S., DORDEVIC, D., TREMLOVA, B. Apple pomace as food fortification ingredient: A systematic review and meta-analysis. **Journal of Food Science**, v.85, n. 10, p. 2977-2985, 2020.
- ASMA, U., MOROZOVA, K., FERRENTINO, G., SCAMPICCHIO, M. Apples and Apple By-Products: Antioxidant Properties and Food Applications. **Antioxidants**, v. 12, 1456, 2023.
- BAGHDADI, F., NAYEBZADEH, K., AMINIFAR, M., MORTAZAVIAN, A. M. Pectin purification from plant materials. **Macromolecular Research**, v. 31, p. 753–770, 2023.
- BALCEREK, M.; PIELECH-PRZYBYLSKA, K.; DZIEKONSKA-KUBCZAK, U.; PATELSKI, P.; STRAK, E. Changes in the chemical composition of plum distillate during maturation with oak chips under different conditions. **Food Technology & Biotechnology**, v. 55, p. 333–359, 2017.

- BHARGAVA, N., MORA, R.S., KUMARB, K., SHARANAGAT, V.S. Advances in application of ultrasound in food processing: A review. **Ultrasonics – Sonochemistry**, v. 70, 105293, 2021.
- BARREIRA, J.C.M., ARRAIBI, A.A., FERREIRA, I.C.F.R. Bioactive and functional compounds in apple pomace from juice and cider manufacturing: Potential use in dermal formulations. **Trends in Food Science & Technology**, v. 90, p. 76–87, 2019.
- BENZIE, I. F. F.; STRAIN, J. J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: the FRAP assay. **Analytical Biochemistry**, v. 239, n. 1, p. 70-76, 1996.
- BENVENUTTI, L., BORTOLINI, D. G., FISCHER, T. E., ZARDO, D.M. , NOGUEIRA, A., ZIELINSKI, A. A. F., ALBERTI, A. Bioactive compounds recovered from apple pomace as ingredient in cider processing: monitoring of compounds during fermentation. **Journal of Food Science and Technology**, v. 59, n. 9, p.3349–3358, 2022.
- BENVENUTTI, L. *et al.* Effect of addition of phenolic compounds recovered from apple pomace on cider quality. **LWT - Food Science and Technology**, v. 100, n. July 2018, p. 348–354, 2019.
- BOGDANESCU, D.; BORDEAN, D.M.; POIANA, A.M.; HADARUGA, M.; TATARU, O.; RIVIS, A. Apples and derivated beverages, benefits for health. **Lucrari Stiintifice**, v. 60, n. 2, p.159-164, 2017.
- BOYER, J; LIU, R.H. Apple phytochemicals and their health benefits. **Nutrition Journal**, v. 3, p.1-15, 2004.
- BORTOLETTO, A.M.; ALCARDE, A.R. **Capítulo 28. Envelhecimento de bebidas destiladas**. Em: VENTURINI FILHO, W.G. Indústria de Bebidas – Inovação, Gestão e produção. Volume 3, 2ª Ed., Editora Blucher, São Paulo, 2022.
- BORTOLETTO, A.M., SILVELLO, G.C., ALCARDE, A.R. Perfil aromático de compostos ativos de aroma em destilados de cana-de-açúcar envelhecidos em barris de madeiras tropicais. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 24, e2019071, 2021
- BORTOLETTO, A.M., ALCARDE, A.R. Aging marker profile in cachaça is influenced by toasted oak *chips*. **Journal of the Institute of Brewing**, v.121, p. 70–77, 2015.
- BORTOLETTO, A.M., ALCARDE, A.R. Congeners in sugar cane spirits aged in casks of different Woods. **Food Chemistry**, v.139, p. 695–701, 2013.
- BORTOLINI, D. G. *et al.* A new approach to the use of apple pomace in cider making for the recovery of phenolic compounds. **LWT - Food Science and Technology**, v. 126, n. March, p. 109316, 2020.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 22, p. 2530, 1995.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Decreto Nº 6.871, de 4 de Junho de 2009**. Regulamenta a Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2009/decreto/d6871.htm. Acessado em: 15 de março de 2021.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **PORTARIA MAPA Nº 539, DE 26 DE DEZEMBRO DE 2022**. Estabelece os Padrões de identidade e Qualidade da aguardente de cana e da cachaça. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-mapa-n-539-de-26-de-dezembro-de-2022-453828778>. Acessado em 27 de julho de 2023.

CANAS, S., DANALACHE, F., ANJOS, O., FERNANDES, T.A., CALDEIRA, I., SANTOS, N., FARGETON, L., BOISSIER, B., CATARINO, S. Behavior of low molecular weight compounds, iron and copper of wine spirit aged with chestnut staves under different levels of micro-oxygenation. **Molecules**, v. 25, 5266, 2020.

CANAS, S., CALDEIRA, I., ANJOS, O., BELCHIORA, A. P. Phenolic profile and colour acquired by the wine spirit in the beginning of ageing: Alternative technology using micro-oxygenation vs traditional technology. **LWT - Food Science and Technology**, v. 111, p. 260–269, 2019.

CANAS, S. Phenolic Composition and Related Properties of Aged Wine Spirits: Influence of Barrel Characteristics. A Review. **Beverages**, v. 3, n. 4, p. 55, 2017.

CANDRAWINATA, V. I. *et al.* From Apple to Juice-The Fate of Polyphenolic Compounds. **Food Reviews International**, v. 29, n. 3, p. 276–293, 2013.

CARGNIN, S.T., GNOATTO, S.B. Ursolic acid from apple pomace and traditional plants: A valuable triterpenoid with functional Properties. **Food Chemistry**, v. 220, p. 477–489, 2017.

CARPENA, M., PEREIRA, A. G., PRIETO, M. A., SIMAL-GANDARA, J. Wine aging technology: Fundamental role of wood barrels. **Foods**, v. 9, n. 9, p. 1–25, 2020.

CASTILLO-FRAIRE, C.M., POUPARD, P., GUILOIS-DUBOIS, S., SALAS, E., GUYOT, S. Preparative fractionation of 5-O-caffeoylquinic acid oxidation products using centrifugal partition chromatography and their investigation by mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1592, p. 19–30, 2019.

CERNISEV, S. Analysis of lignin-derived phenolic compounds and their transformations in aged wine distillates. **Food Control**, v.73, p. 281-290, 2017.

COLDEA, T.E., SOCACIU, C., MUDURA, E., SOCACI, S.A., RANGA, F., POP, C.R., VRIESEKOOPE, F., PASQUALONE, A. Volatile and phenolic profiles of traditional Romanian apple brandy after rapid ageing with different wood chips. **Food Chemistry**, v. 320, 126643, 2020.

DELGADO-GONZÁLEZ, M.J., GARCÍA-MORENO, M.V. & GUILLÉN-SÁNCHEZ, D.A. A theoretical approximation of the accelerating effects of ultrasound about the extraction of phenolic compounds from wood by wine spirits. **Foods**, v. 11, 517, 2022.

DELGADO-GONZÁLEZ, M. J. *et al.* Colour evolution kinetics study of spirits in their ageing process in wood casks. **Food Control**, v. 119, n. July 2020, 2021.

DELGADO-GONZALES, M.J; SANCHEZ-GUILLEN, M.M.; GARCIA-MORENO, M.V.; RODRIGUEZ-DODERO, M.C.; GARCIA-BARROSO, C.; GUILLEN-SANCHEZ, D.A. Study of a laboratory-scaled new method for the accelerated continuous ageing of wine spirits by applying ultrasound energy. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 36, p. 226–235, 2017.

DU, G., ZHU, Y., WANG, X., ZHANG, J., TIAN, C., LIU, L., MENG, Y., GUO, Y. Phenolic composition of apple products and by-products based on cold pressing technology. **Journal of Food Science and Technology**, v. 56, n. 3, p.1389–1397, 2019.

DUMITRIU, G. D., TEODOSIU, C., GABUR, I., COTEA, V.V., PEINADO, R.A., DE LERMA, N.L. Evaluation of aroma compounds in the process of wine ageing with oak chips. **Foods**, v.8, n.12, p. 1–19, 2019.

DUMITRIU, G. D.; DE LERMA, N. L.; COTEA, V. V.; ZAMFIR, C. I.; PEINADO, R. A. Effect of aging time, dosage and toasting level of oak chips on the color parameters, phenolic compounds and antioxidant activity of red wines (var. *Fetească neagră*). **European Food Research and Technology**, v. 242, n. 12, p.2171–2180, 2016

DUTCOSKY, S.D. **Análise sensorial de alimentos**. 5. ed., PUCPRESS, Curitiba, 2019.

EMPRESA DE ASSISTÊNCIA TÉCNICA E EXTENSÃO RURAL. **EMATER**. Agroindústria: Processamento Artesanal de Frutas – Licor. Disponível em: <http://www.emater.mg.gov.br/doc%5Csite%5Csereviceoseprodutos%5Clivraria%5CAgroind%5C3%5BAstria%5CProcessamento%20Artesanal%20de%20Frutas%20-%20Licor.pdf>. Acesso em: Julho de 2018.

FAN, W., VERRIER, C., QUENEAUL, Y., POPOWYCZ, F. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) in Organic Synthesis: A Review of its Recent Applications Towards Fine Chemicals. **Current Organic Synthesis**, v. 16, p. 583-614, 2019.

FENG, S., YI, J., LI, X., WU, X., ZHAO, Y., MA, Y., BI, J. Systematic Review of Phenolic Compounds in Apple Fruits: Compositions, Distribution, Absorption, Metabolism, and Processing Stability. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 69, n.1, p.7–27, 2021.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (**FAO**). Production-crops. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data>. Acesso em: 03 de junho de 2023.

GOMES, T.A.; FILHO, M.R.S.; ZIELINSKI, A.A.F.; PIETROWSKI, G.A.M.; NOGUEIRA, A. Microbial levels in Apple must and their association with fruit selection, washing and sanitization. **Journal of Food Safety**, v. 34, p. 141–149, 2014.

GONZÁLEZ-CENTENO, M. R.; CHIRA, K.; TEISSEBRE, P. L. Ellagitannin content, volatile composition and sensory profile of wines from different countries matured in oak barrels subjected to different toasting methods. **Food Chemistry**, v. 210, p. 500–511, 2016.

GRANJA-SOARES, J. *et al.* Effect of innovative technology using staves and micro-oxygenation on the odorant and sensory profile of aged wine spirit. **Food Chemistry**, v. 333, n. February, p. 127450, 2020.

GUERRERO-CHANIVET, M., VALCÁRCEL-MUÑOZ, M.J., GARCÍA-MORENO, M.V., GUILLÉN-SÁNCHEZ, D.A. Characterization of the Aromatic and Phenolic Profile of Five Different Wood *Chips* Used for Ageing Spirits and Wines. **Foods**, v. 9, 1613, 2020.

GUINÉ, R. P. F. *et al.* Apple fermented products: An overview of technology, properties and health effects. **Processes**, v. 9, n. 2, p. 1–25, 2021.

HRUBÁ, M., BAXANT, J., ČIZKOVÁ, H., SMUTNÁ, V., KOVARÍK, F., ŠEVČIK, R., HANUSOVÁ, K., RAJCHL, A. Phloridzin as a marker for evaluation of fruit product's authenticity. **Czech Journal of Food Sciences**, v. 39, n.1, p. 49–57, 2021.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **IAL**. Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos. Edição IV. 1º Edição Digital. Disponível em: http://www.ial.sp.gov.br/resources/editorinplace/ial/2016_3_19/analisedealimentosial_2008.pdf. Acesso em: 15 de julho 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **IBGE**. 2017. Levantamento sistemático da Produção Agrícola. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_201712.pdf. Acessado em: Julho 2018.

JESUS FILHO, M., BERNABÉ DO CARMO, L., DELLA LUCIA, S.M., HENRIQUES SARAIVA, S. *et al.* Banana liqueur: Optimization of the alcohol and sugar contents, sensory profile, and analysis of volatile compounds, **LWT - Food Science and Technology**, v. 97, p. 31–38, 2018.

KALINOWSKA, M., BIELAWSKA, A., LEWANDOWSKA-SIWKIEWICS, H., PRIEBE, W., LEWANDOWSKI, W. Apples: Content of phenolic compounds vs. variety, part of apple and cultivation model, extraction of phenolic compounds, biological properties. **Plant Physiology and Biochemistry**, v.84, p.169-188, 2014.

KANAKAKI, E. *et al.* Effect of the degree of toasting on the extraction pattern and profile of antioxidant polyphenols leached from oak *chips* in model wine systems. **European Food Research and Technology**, v. 240, n. 5, p. 1065–1074, 2015.

KARAMAN, S.; TÜTEM, E.; BASKAN, K.S.; APAK, R. Comparison of antioxidant capacity and phenolic composition of peel and flesh of some apple varieties. **Journal Science Food Agriculture**, v. 93, p. 867–875, 2013.

- KRÜGER, R.T., ALBERTI, A., LOS, P. R., SCHNITZLER, E., NOGUEIRA, A. Application of ultrasound in wood chips on the accelerated aging of apple liqueur. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 59, n.1, p. 95-104, 2024.
- KRÜGER, R.T., ALBERTI, A., NOGUEIRA, A. Current Technologies to Accelerate the Aging Process of Alcoholic Beverages: A Review. **Beverages**, v. 8, n. 4, 65; 2022.
- KRÜGER, R.T. **Desenvolvimento de protocolo para fabricação de licor de maçã envelhecido com chips de madeira previamente tratados por ultrassom**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná, Brasil, 2020.
- LPF. Laboratório de produtos florestais. **Serviço Florestal Brasileiro**. Disponível em: <https://lpf.florestal.gov.br>. Acesso em: setembro de 2023.
- LAZZAROTTO, J.J.; GIRARDI, L.; ZANDONÁ, G.P. Parâmetros para investimentos na produção de suco integral de maçã com alto padrão tecnológico. EMBRAPA. **Circular Técnica 133**. Dezembro de 2016. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/155224/1/CircTec133.pdf>. Acesso em: 27 de julho de 2018.
- LAWLESS, H.T.; HETMANN, H. H. **Sensory evaluation of food**. Springer, New York, 2010.
- LEA, A. G. H.; PIGGOTT, J. R. **Fermented Beverage Production**. 2. ed. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic / Plenum Publishers, p. 423, 2003.
- LÉGIFRANCE. Cahier des charges de l'appellation d'origine contrôlée "Pommeau de Normandie (2009). Disponível em: <https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/LEGIARTI000021229731/2009-11-02>. Acesso em: 01/fev/2023.
- LEONARSKI, E., SANTOS, D.F., KUASNEI, M., LENHANIB, G.C., QUAST, L.B., PINTO, V.Z. Development, Chemical, and Sensory Characterization of Liqueurs from Brazilian Native Fruits, **Journal of Culinary Science & Technology**, 2020.
- LETOWSKA, A. S.; KUCHARSKA, A. Z.; WINSKA, K.; SZUMNY, A.; NAWIRSKA-OLSZANSKA, A.; MIZGIER, P. Composition and antioxidant activity of red fruit liqueurs. **Food Chemistry**, v. 157, p. 533-539, 2014.
- LIMA, U.A. **Capítulo 27. Licores**. Em: VENTURINI FILHO, W.G. Bebidas Alcoólicas – Ciência e Tecnologia. Volume 1, 2ª Ed., Editora Blucher, São Paulo, 2016.
- LYU, F. *et al.* Apple pomace as a functional and healthy ingredient in food products: A review. **Processes**, v. 8, n. 3, p. 1–15, 2020.
- MA, T., WANG, J., WANG, H., ZHAO, Q., ZHANG, F., GE, Q., LI, C., GAMBOA, G.G., FANG, Y., SUN, X. Wine aging and artificial simulated wine aging: Technologies,

applications, challenges, and perspectives. **Food Research International**, v. 153, n. 110953, 2022.

MADRERA, R. R.; BEDRIÑANA, R. P.; VALLES, B. S. Production and characterization of aroma compounds from apple pomace by solid-state fermentation with selected yeasts. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 2, p. 1342–1353, 2015.

MARTÍNEZ-GIL, A. *et al.* Alternative woods in enology: Characterization of tannin and low molecular weight phenol compounds with respect to traditional oak woods. A review. **Molecules**, v. 25, n. 6, 2020.

MONTEIRO, H.S.A., BRITO, S.N., BRONZE, A.B.S. **Panorama da produção de maçãs no Brasil**. <https://revistacampoenegocios.com.br/panorama-da-producao-de-macas-no-brasil/>. Acessado em 10 julho 2023.

MILLET, M., POUPARD, P., GUILOIS-DUBOIS, S., ZANCHID, D., GUYOT, S. Self-aggregation of oxidized procyanidins contributes to the formation of heat-reversible haze in apple-based liqueur wine. **Food Chemistry**, v. 276, p. 797–805, 2019.

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

NOGUEIRA, A.; ZARDO, D. M.; KUTSCHAL, M. V.; COUTO, M.; ZIELINSKI, A. A. F.; ALBERTI, A. Diversificação de negócios na propriedade frutícola: processamento de maçã. **Brazilian Journal of Development**, v.5, n. 10, p.18734-18742, 2019.

OLIVEIRA, P.N., GOMES, P.C.S., ALCARDE, A. R., BORTOLETTO, A.M., NETA, M.T.S.L., NARAINA, N., ABUDA, A.K.S., JÚNIOR, A.M.O. Characterization and volatile profile of passion fruit spirit. **International Journal of Gastronomy and Food Science**, v. 21, 100223, 2020.

OLIVEIRA-ALVES, S., LOURENÇO, A., ANJOS, O., FERNANDES, T.A., CALDEIRA, I., CATARINO, S., CANAS, S. Influence of the Storage in Bottle on the Antioxidant Activities and Related Chemical characteristics of Wine Spirits Aged with Chestnut Staves and Micro-Oxygenation. **Molecules**, v. 27, 106, 2022.

PAGLIARINI, M.A., PAGLIARINI, C.L., HOFF, R.B., DACOREGGIO, M. V., DOGNINI, J. CRESTANI, I., BAGATINI, L., SANTOS, V. A. F. O., STEFFENS, C. A., KEMPKA, A. P. Hydroalcoholic extracts of *Psidium cattleianum* Afzel. ex-Sabine for liqueur production: influence of different fruit harvesting points on phytochemical, volatile, and sensory profiles, antioxidant activity and physical characteristics. **European Food Research and Technology**, v. 249, p. 2321–2334, 2023.

PARRA, C.D. Utilização de madeira brasileira para envelhecimento de bebidas. Junho de 2022. Disponível em: <https://engarrafadormoderno.com.br/>. Acesso em: outubro de 2023.

PATHARE, P.B., OPARA, U.L., AL-SAID, FA-J. Colour measurement and analysis in fresh and processed foods: a review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 6, p. 36–60, 2013.

- PAZ, I.; FERNANDEZ, A.; MATÍAS, C.; PINTO, G. Effect of temperature on the evolution of colour during the maceration of fruit in liquor. **Czech Journal of Food Science**, v. 32, n. 1, p. 90-95, 2014.
- PENHA, E. M. Licor de Frutas. **Coleção Agroindústria Familiar**. Embrapa Informação Tecnológica, Brasília, DF, 2006.
- PERESTRELO, R. *et al.* An approach of the madeira wine chemistry. **Beverages**, v. 6, n. 1, p. 1–25, 2020.
- POLLINI, L., COSSIGNANI, L., JUAN, C., MAÑES, J. Extraction of Phenolic Compounds from Fresh Apple Pomace by Different Non-Conventional Techniques. **Molecules**, v. 26, 427, 2021.
- PSARRA, C.; GORTZI, O.; MAKRIS, D. P. Kinetics of polyphenol extraction from wood *chips* in wine model solutions: Effect of chip amount and botanical species. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 121, n. 2, p. 207–212, 2015.
- RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGENTTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICEEVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABST radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 26, p. 1231-1237, 1999.
- READY-to-drink (RDT) beverages market. Março, 2023. Disponível em <https://www.fortunebusinessinsights.com/ready-to-drink-rtd-beverages-market-102124>. Acessado em: 12/07/2023.
- RODRIGUES, L.F., LEITE, A.M.C., PÉREZ, E.L. Estrutura Populacional de árvores antigas da amazônia - *Cariniana micrantha*. **Embrapa Amazônia ocidental**, 2000.
- RODRÍGUEZ-SOLANA, R., ESTEVES, E., MANSINHOS, I., GONÇALVES, S., PÉREZ-SANTÍN, E., GALEGO, L., ROMANO, A. Influence of elaboration process on chemical, biological, and sensory characteristics of European pennyroyal liqueurs. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.101, p. 4076–4089, 2021.
- SANTOS, T. P. M.; ALBERTI, A.; JUDACEWSKI, P.; ZIELINSKI, A. A. F.; NOGUEIRA, A. Effect of sulphur dioxide concentration added at different processing stages on volatile composition of ciders. **Journal of the Institute Brewing**, v. 124, p. 261-268, 2018
- SCHWARZ, M.; RODRIGUEZ, M.C.; SANCHEZ, M.; GUILLEN, D.A.; BARROSO, C.G. Development of an accelerated aging method for Brandy. **LWT - Food Science and Technology**, v. 59, p.108-114, 2014
- SPAHO, N., ĐUKIC-RATKOVIC, D., NIKICEVIC, N., BLESIC, M., TESEVIC, V., MIJATOVIC, B., MURTIC, M. S. Aroma compounds in barrel aged apple distillates from two different distillation techniques. **Journal of the Institute Brewing**, v.125, p. 389–397, 2019.

SEBRAE. **O cultivo e o mercado da maçã** Disponível em:

<http://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/artigos/o-cultivo-e-o-mercado-da-maca>. Acesso em: 16 de março 2021.

SILVA, L.C., VIGANO, J., MESQUITA, L. M. S., DIAS, A. L. B., SOUZA, M. C., SANCHES, V.L., CHAVES, J.O., PIZANI, R.S., CONTIERI, L.S., ROSTAGNO, M.A. Recent advances and trends in extraction techniques to recover polyphenols compounds from apple by-products. **Food Chemistry: X**, 12, 100133, 2021.

SILVA, K. M. *et al.* Effect of fruit ripening on bioactive compounds and antioxidant capacity of apple beverages. **Food Science and Technology**, v. 39, n. 2, p. 294–300, 2019.

SINGLETON, V.; ROSSI, J.A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 16, n. 3, p. 144-158, 1965.

SLIWINSKA, M.; WISNIEWSKA, P., DYMERSKI, T., WARDENCKI, W., NAMIESNIK, J. The flavor of fruit spirits and fruit liqueurs: a review. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 30, p.197-207, 2015.

SOKOL-LETOWSKA, A., KUCHARSKA, A.Z., SZUMNY, A., WINSKA, K., NAWIRSLA-OLSZA, A. Phenolic Composition Stability and Antioxidant Activity of Sour Cherry Liqueurs, **Molecules**, 23, 2156, 2018.

SOUZA, C.R., AZEVEDO, C.P., ROSSI, L.M.B., LIMA, R.M.B. Castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*). **Embrapa Amazônia ocidental**, 2008.

SPIEGEL, M., KAPUSTA, K., KOŁODZIEJCZYK, W., SALONI, J., ZBIKOWSKA, B., HILL, G.A., SROKA, Z. Antioxidant Activity of Selected Phenolic Acids–Ferric Reducing Antioxidant Power Assay and QSAR Analysis of the Structural Features. **Molecules**, 25, 3088, 2020.

TÁBORSKY, J., SUS, J., LACHMAN, J., ŠEBKOVÁ, B., ADAMCOVÁ, A., Dalibor ŠATÍNSKÝ, D. Dynamics of Phloridzin and Related Compounds in Four Cultivars of Apple Trees during the Vegetation Period. **Molecules**, v. 26, 3816, 2021.

TEMPELMAN, C.H.L, JACOBSA, J.F., RAMKHELAWANA, S., MOKA, A., ZALMB, W. van der, DEGIRMENCI, V. Processing of agricultural apple fruit waste into sugar rich feedstocks for the catalytic production of 5-HMF over a Sn Amberlyst-15 resin catalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 99, p. 443–448, 2021.

TIAN, L., CAO, J., ZHAO, T., LIU, Y., KHAN, A., CHENG, G. The Bioavailability, Extraction, Biosynthesis and Distribution of Natural Dihydrochalcone: Phloridzin. **Internacional Journal of Molecular Sciences**, v.22, n. 2, 962, 2021.

TSAO R.; YANG, R. Optimization of a new mobile phase to know the complex and real polyphenolic composition: towards a total phenolic index using high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v.1018, p. 29–40, 2003.

VARELA, G.; ARES, G. Sensory profiling, the blurred line between sensory and consumer science. A review of novel methods for product characterization. **Food Research International**, v. 48, p. 893–908, 2012.

VENDRUSCOLO, F.; ESPOSITO, E.; ALBUQUERQUE, P.M.; NONOW, J.L. Apple Pomace: A Versatile Substrate for Biotechnological Applications. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 28, p. 1–12, 2008.

VIANA, F. L. E. **Indústria de bebidas alcoólicas**. Caderno Setorial Etene, 6(161), 2021.

VIANA, F. L. E. **Indústria de bebidas alcoólicas**. Caderno Setorial Etene, 8(273), 2023.

VIVAS, N. *et al.* Origin and characterisation of the extractable colour of oak heartwood used for ageing spirits. **Journal of Wood Science**, v. 66, n. 1, 2020.

WOSIACKI, G.; NOGUEIRA, A. **Capítulo 20. Suco de Maçã**. Em: VENTURINI FILHO, W.G. *Bebidas Não Alcoólicas – Ciência e Tecnologia*. Volume 2, 2ª Ed., Ed. Blucher, São Paulo, 2018.

WU, Z., YU, Y., WU, H. Hydrothermal Reactions of Biomass-Derived Platform Molecules: Mechanistic Insights into 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) Formation during Glucose and Fructose Decomposition. **Energy Fuels**, v. 37, p. 2115–2126, 2023.

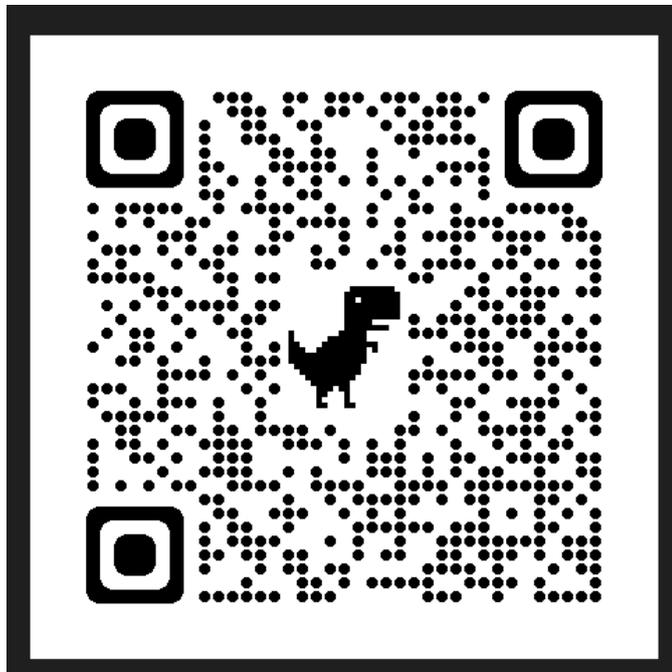
ZARDO, D.M.; SILVA, K.M.; GUYOT, S.; NOGUEIRA, A. Phenolic profile and antioxidant capacity of the principal apples produced in Brazil. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v.64, n. 5, p. 611–620, 2013.

ZHANG, B. *et al.* A review of polyphenolics in oak woods. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 4, p. 6978–7014, 2015.

ZIELINSKA, D., LAPARRA-LLOPIS, JM., ZIELINSKI, H., SZAWARA-NOWAK, D., GIMÉNEZ-BASTIDA, J.A. Role of Apple Phytochemicals, Phloretin and Phloridzin, in Modulating Processes Related to Intestinal Inflammation. **Nutrients**; v. 11, n. 5, p. 1173, 2019.

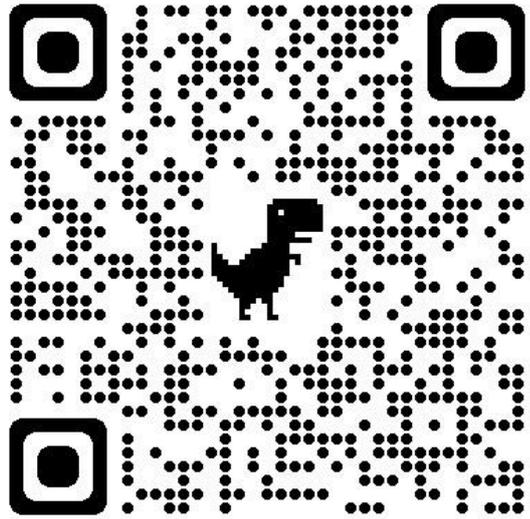
ZIELINSKI, A.A.F.; ALBERTI, A.; BRAGA, C.M.; SILVA, K.M.; CANTERI, M.H.G.; MAFRA, L.I.; GRANATO, D.; NOGUEIRA, A.; WOSIACKI, G. Effect of mash maceration and ripening stage of apples on phenolic compounds and antioxidant power of cloudy juices: A study using chemometrics. **LWT - Food Science and Technology**, v. 57, p. 223-229, 2014.

**APÊNDICE A - QR CODE PARA ACESSAR FORMULÁRIO DA AVALIAÇÃO
SENSORIAL DOS LICORES DE MAÇÃ**



**APÊNDICE B - FORMULÁRIO PARA AVALIAÇÃO SENSORIAL DE LICOR DE
MAÇÃ ELABORADO NO GOOGLE FORMS**

**APÊNDICE C - QR CODE PARA ACESSAR FORMULÁRIO DA AVALIAÇÃO
SENSORIAL DOS LICORES DE MAÇÃ ENVELHECIDOS COM DIFERENTES
MADEIRAS**



**APÊNDICE D - FORMULÁRIO PARA AVALIAÇÃO SENSORIAL DE LICOR DE
MAÇÃ ELABORADO NO GOOGLE FORMS**

