

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA AGUARDENTE DE CANA DURANTE O  
ENVELHECIMENTO EM TONÉIS DE BÁLSAMO

FRANCISCO DE ASSIS BESSA XAVIER

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À COORDENAÇÃO DO  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, COMO  
REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

FORTALEZA - 1984

Esta Dissertação foi submetida como parte dos requisitos necessários a obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia de Alimentos, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e encontra-se a disposição dos interessados na Biblioteca Central da referida Universidade.

A citação de qualquer trecho desta Dissertação é permitida desde que seja feita de conformidade com as normas da ética científica.

---

Francisco de Assis Bessa Xavier

DISSERTAÇÃO APROVADA EM

14.09.84

---

Prof. Geraldo Arraes Maia  
Orientador da Dissertação

---

Prof. Jorge Fernando Fuentes Zapata

---

Prof. Francisco José de Abreu Matos

---

Prof. José Ubirajara Alves

---

Francisco Aécio de Castro

A minha esposa ADENISE,  
Aos meus filhos ANA PAULA,  
PAULO HENRIQUE, BESSA FILHO,  
Aos meus pais OSVALDO e NAÍDE,  
Aos meus irmãos.

DEDICO ESTE TRABALHO

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor GERALDO ARRAES MAIA, pelo permanente estímulo, apoio e orientação criteriosa, manifestados durante a execução deste trabalho.

Ao Professor JORGE FERNANDO FUENTES ZAPATA, pelo auxílio dispensado na revisão deste trabalho, através de suas críticas e sugestões apresentadas.

Ao Professor FRANCISCO JOSÉ DE ABREU MATOS, pelas valiosas e oportunas sugestões tão bem apresentadas na revisão deste trabalho.

Ao Professor JOSÉ UBIRAJARA ALVES, pelo auxílio prestado na obtenção dos recursos necessários a execução desta pesquisa.

Ao Professor LUCIANO FLÁVIO FROTA DE HOLANDA, pela seriedade e dedicação manifestadas durante o curso.

Ao colega FRANCISCO AÉCIO DE CASTRO, pelas sugestões apresentadas.

À Secretaria de Inspeção de Produto Vegetal do Ministério da Agricultura - SIPV/MA, na pessoa de seu ex-Secretário MARCUS DA COSTA FERREIRA, pela oportunidade concedida para a realização do Curso.

Ao Dr. JUAREZ ELLERY BARREIRA, Chefe do Serviço de Inspeção de Produto Vegetal da Delegacia Federal de Agricultura no Ceará, pelo incentivo, oportunidade e apoio para a realização do Curso e pela demonstração de amizade, tão bem comprovada.

Ao CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO - CNPq, pelo apoio financeiro concedido para a realização desta pesquisa.

À Firma A. Targino & Filhos, na pessoa de seu diretor CLÁUDIO SIDRIN TARGINO, pelo apoio e facilidades proporcionados na obtenção do material e ocupação das dependências destinados a realização do estudo.

À Firma Rum Bacardi S/A, na pessoa do Dr. JÁDER RIBEIRO CAVALCANTE DE ALBUQUERQUE, pelo apoio laboratorial prestado na identificação cromatográfica dos álcoois superiores.

Ao Professor AFRÂNIO ARAGÃO CRAVEIRO, pela oportunidade concedida para a realização dos trabalhos relacionados com a pesquisa da madeira utilizada para o envelhecimento.

Ao NÚCLEO DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL - NUTEC, pelo apoio financeiro na elaboração gráfica.

Aos amigos JOSÉ DEODORO DE OLIVEIRA, VALDA MARIA CAVALCANTE PEREIRA e ANTONIO PERILO CORREIA LIMA, pelos auxílios prestados nas determinações analíticas.

Ao colega JOÃO BOSCO SARAIVA CÂMARA, pelo empenho dedicado no momento preciso, para a realização do curso.

A todos PROFESSORES e COLEGAS do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará, com especial destaque ao colega FERNANDO ANTONIO LEITÃO DE CARVALHO, pela demonstração de amizade caracterizada pelo permanente estímulo e solidariedade.

À RITA DE CARVALHO FEITOSA, pela seriedade no desempenho dos serviços de datilografia.

Finalmente, a todos que contribuíram de maneira relevante, quer direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

	Página
<u>LISTA DE TABELAS</u> .....	x
<u>LISTA DE FIGURAS</u> .....	xi
<u>RESUMO</u> .....	xiii
<u>ABSTRACT</u> .....	xiv
1 - <u>INTRODUÇÃO</u> .....	1
2 - <u>REVISÃO DE LITERATURA</u> .....	3
2.1 - <u>Considerações sobre a Obtenção da Aguarden-</u> <u>te de Cana</u> .....	3
2.1.1 - <u>Matéria-prima</u> .....	3
2.1.2 - <u>Moagem</u> .....	7
2.1.3 - <u>Preparo do Mosto</u> .....	9
2.1.4 - <u>Fermentação Alcoólica</u> .....	12
2.1.4.1 - <u>Sala de Fermentação</u> .....	13
2.1.4.2 - <u>Dornas de Fermentação</u> .....	15
2.1.4.2.1 - <u>Dornas de Madeira</u> .....	16
2.1.4.2.2 - <u>Dornas de Alvenaria</u> .....	16
2.1.4.2.3 - <u>Dornas de Ferro</u> .....	17
2.1.4.2.4 - <u>Outras Características das Dornas de</u> <u>Fermentação</u> .....	18
2.1.4.3 - <u>Agentes da Fermentação Alcoólica</u> .....	19
2.1.4.4 - <u>Fases da Fermentação Alcoólica</u> .....	20

2.1.4.5	- Produtos Secundários da Fermentação Alcoólica.....	24
2.1.5	- Destilação.....	32
2.2	- <u>Envelhecimento</u> .....	38
2.2.1	- Mudanças de Cor.....	38
2.2.2	- Redução de Volume.....	40
2.2.3	- Alteração do Grau Alcoólico.....	41
2.2.4	- Obtenção do Peso Específico.....	42
2.2.5	- Formação de Extrato.....	43
2.2.6	- Variação da Acidez.....	44
2.2.7	- Formação de Ésteres.....	45
2.2.8	- Teor de Álcoois Superiores.....	46
2.2.9	- Formação de Aldeídos.....	48
2.2.10	- Formação de Furfural.....	49
2.3	- <u>Acondicionamento da Aguardente</u> .....	50
2.4	- <u>Constituintes Químicos da Madeira de bálsamo <i>Myroxylon balsamum</i>(L) <u>Harms</u></u> .....	51
3	- <u>MATERIAL E MÉTODOS</u> .....	53
3.1	- <u>Fabricação dos Tonéis de Envelhecimento</u> ...	53
3.1.1	- Procedência e Identificação da Madeira..	53
3.1.2	- Preparação dos Tonéis.....	53
3.1.3	- Análise da Madeira.....	54
3.1.3.1	- Óleos Essenciais.....	54
3.1.3.2	- Pesquisa de Outros Constituintes Químicos da Madeira.....	55
3.1.3.2.1	- Teste para Fenóis e Taninos.....	55
3.1.3.2.2	- Teste para Antocianinas, Antocianidinas e Flavonoides.....	55

3.1.3.2.3 - Teste para Leucoantocianidinas, Catequinas e Flavanonas.....	56
3.1.3.2.4 - Teste para Confirmação de Catequinas..	57
3.1.3.2.5 - Teste para Flavonois, Flavanonas, Flavanois e Xantonas.....	57
3.1.3.2.6 - Teste para Ácidos Orgânicos Fixos Livres.....	57
3.1.3.2.7 - Teste para Alcaloides.....	58
3.1.3.2.8 - Determinação de Extrativos.....	58
3.2 - <u>Aguardente de Cana</u> .....	59
3.2.1 - Procedência e Característica.....	59
3.2.2 - Armazenamento.....	59
3.3 - Análises Físico-Químicas das Aguardentes.....	61
3.3.1 - Densidade à 20°C.....	61
3.3.2 - Extrato Seco à 100°C.....	61
3.3.3 - Grau Alcoólico Real.....	62
3.3.4 - Preparação da Amostra à 50°GL.....	62
3.3.5 - Acidez Total.....	67
3.3.6 - Acidez Fixa.....	67
3.3.7 - Acidez Volátil.....	68
3.3.8 - Cobre.....	68
3.3.9 - Álcoois Superiores.....	69
3.3.10 - Furfural.....	71
3.3.11 - Aldeidos.....	72
3.3.12 - Ésteres.....	73
3.3.13 - Soma dos Componentes Secundários.....	74
3.3.14 - Caracterização Cromatográfica dos Álcoois Superiores.....	75

	Página
4 - <u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u> .....	77
4.1 - <u>Análise da Madeira Utilizada no Envelhecimento da Aguardente</u> .....	77
4.2 - <u>Análises da Aguardente Durante o Envelhecimento</u> .....	81
5 - <u>CONCLUSÕES</u> .....	98
6 - <u>LITERATURA CITADA</u> .....	100

LISTA DE TABELAS

TABELA		Página
1	Composição química, aproximada, apresentada por uma cana-de-açúcar, <i>Saccharum officinarum</i> L., normal, madura e sadia...	4
2	Composição média do caldo de cana-de-açúcar <i>Saccharum officinarum</i> L.....	6
3	Variação do teor de álcoois superiores em função da temperatura de fermentação.....	30
4	Constituintes químicos de bálsamo, <i>Myroxylon balsamum</i> L. Harms.....	52
5	Mililitros de álcool a 90° que se deve adicionar a 100ml de álcool de 30 a 49,9° para dar a graduação de 50°.....	63
6	Resultados obtidos, na análise periódica da aguardente, durante o período de envelhecimento.....	82
7	Resultados das determinações qualitativa e quantitativa, dos álcoois superiores obtidos através de cromatografia, da aguardente, durante o envelhecimento.....	89
8	Resultados da redução de volume em litros de aguardente verificada durante o período e no final do envelhecimento.....	95

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA		Página
1	Aparelho de destilação descontínua (alambique simples).....	34
2	Aparelho de destilação descontínua (alambique com caldeiras múltiplas).....	35
3	Aparelho de estilação contínua.....	36
4	Fluxograma das operações seguidas para obtenção de aguardente de cana.....	60
5	Espectro de massa do Nerolidol.....	78
6	Especto no infra vermelho do Nerolidol...	79
7	Espectro de RMN do Nerolidol em CCl <sub>4</sub> .....	80
8	Comportamento da densidade verificada na aguardente, durante o período de envelhecimento.....	83
9	Comportamento do extrato seco verificado na aguardente, durante o período de envelhecimento.....	84
10	Comportamento do grau alcoólico real verificado na aguardente, durante o período de envelhecimento.....	85

FIGURA		Página
11	Comportamento da acidez verificada na aguardente, durante o período de envelhecimento.	87
12	Comportamento dos álcoois superiores verificado na aguardente, durante o período de envelhecimento.....	88
13	Representação gráfica dos resultados das determinações qualitativa e quantitativa dos álcoois superiores obtidos através de cromatografia, na aguardente, durante o período de envelhecimento.....	90
14	Comportamento dos aldeídos verificado na aguardente, durante o período de envelhecimento.....	91
15	Comportamento dos ésteres verificado na aguardente, durante o período de envelhecimento.....	92
16	Comportamento do somatório dos componentes secundários verificado na aguardente, durante o período de envelhecimento.....	94
17	Representação gráfica da redução em volume verificada na aguardente, durante o período de envelhecimento.....	96
18	Representação gráfica da redução em volume verificada no final do período experimental.....	97

## RESUMO

Utilizando-se 12 tonéis de bálsamo *Myroxylon balsamum* L. Harms previamente tratados, com jatos de vapor e água quente, internamente, com capacidade individual de 200 litros, confeccionados com madeira nova, procedente de Guaramiranga, Ceará, fez-se um estudo físico-químico do comportamento da aguardente de cana, durante o envelhecimento, por um período de um ano, a cada intervalo de 30 (trinta) dias.

Para obter-se maior conhecimento da madeira empregada, fez-se uma pesquisa de seus constituintes químicos, bem como o isolamento e identificação de seu óleo essencial.

Identificou-se o nerolidol como sendo praticamente o único constituinte do óleo essencial do bálsamo.

Com relação aos constituintes químicos da madeira, os testes revelaram-se positivos para taninos flobafênicos (taninos condensados ou catêquicos), flavanonois, catequinas, flavanonas e flavanois. Os testes para alcaloides, ácidos orgânicos fixos livres e antraquinonas revelaram-se negativos.

Na aguardente observou-se que enquanto houve redução de volume e de graduação alcoólica no decorrer do experimento, ocorreu aumento de densidade, extrato seco, acidez total, álcool superior, aldeídos e ésteres.

Conseguiu-se identificar, por cromatografia em fase gasosa, os álcoois superiores n-propílico, isobutílico e n-amílico na aguardente.

Verificou-se presença de furfural a partir do décimo primeiro mês de envelhecimento.

## ABSTRACT

Some physical and chemical attributes of sugar cane brandy produced in northeast Brazil were studied during storage for one year.

The freshly distilled spirit was stored at ambient temperature in 200 liter vats made from balsamo (*Myroxylon balsamum* L. Harms), a regional wood from Guaramiranga, Ceará.

Nerolidol was the main constituent found in the essential oil from balsamo wood. Flavononoids, catequins, flavonoids, flavonons, as well as flabafenic tanins were also detected in the wood.

The brandy was analyzed during the storage period at each 30 day interval for total volume, alcohol by volume, specific gravity, extract, total acids, higher alcohols, aldehydes and esters.

Decreases in total volume and alcohol by volume and increases in specific gravity, extract, total acids, higher alcohols, aldehydes and esters were observed during storage.

The most prominent higher alcohols were n-propanol, iso-butanol and n-amyl alcohols as identified by gas-liquid chromatographic analysis.

Furfural was detected in the brandy during the last two months of storage.

The brandy stored for one year in balsamo vats improved in flavor, aroma and color. These are recognized as the most important sensory characteristics for this beverage.

## 1 - INTRODUÇÃO

Aguardente de cana ou caninha é a bebida com graduação alcoólica de 38° (trinta e oito) a 54° (cinquenta e quatro) graus Gay Lussac, obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar ou pela destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar.

A destilação deverá ser efetuada de forma que o destilado tenha o aroma e o sabor dos constituintes naturais voláteis do mosto fermentado e dos formados durante a destilação.

A fabricação da aguardente de cana, tal como qualquer indústria de transformação, não pode prescindir da qualidade da matéria-prima processada, a qual se constitui de colmos de cana-de-açúcar, *Saccharum officinarum* L. em estágio ideal de maturação, sadios, recém-cortados, normalmente despontados e livres de matéria estranha.

A indústria de aguardente de cana, uma das mais antigas do Brasil, tem se tornado uma das mais difundidas no país, revestindo-se, atualmente, de grandes proporções. Vale ressaltar que a aguardente de cana constitui-se em bebida genuinamente nacional, cuja produção é encontrada em todas as regiões habitadas do Brasil, mesmo em condições técnicas precárias.

Sabe-se que, por mais perfeitos que tenham sido o preparo do mosto, a fermentação e a destilação, uma aguardente recém-destilada jamais apresentará um sabor agradável, fino e suave, a menos que seja submetido a um processo de envelhecimento em recipientes de madeira apropriados.

Denomina-se aguardente de cana envelhecida ou caninha envelhecida a que contiver um mínimo de 20% (vinte por

cento) do destilado alcoólico simples envelhecido de cana, podendo ser adicionado de caramelo para correção de cor (BRASIL<sup>19</sup>).

A facilidade de obtenção da madeira e o grande interesse dos produtores de aguardente de cana do estado do Ceará, de envelhecer suas aguardentes em tonéis de bálsamo *Myroxylon balsamum* L. Harms cujas características adquiridas pelo processo dão ao produto determinadas qualidades que as dotam de uma boa aceitabilidade comercial junto aos consumidores, são as principais causas da escolha desta madeira.

Portanto, o presente trabalho teve como objetivo observar-se as alterações físico-químicas sofridas no processo de envelhecimento de aguardente de cana, pela técnica tradicional da permanência contínua, em tonéis de bálsamo *Myroxylon balsamum* L. , analisando-se alíquotas da aguardente em intervalos regulares de 30 (trinta) dias, por um período de um ano.

Pesquisou-se também, qualitativa e quantitativamente, através de cromatografia em fase gasosa, os álcoois n-propílico, isobutílico e n-amílico da aguardente.

Visando obter-se maior conhecimento sobre a madeira empregada, fez-se um estudo preliminar da mesma, pesquisando-se seus constituintes químicos e identificando-se seu óleo essencial.

## 2 - REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 - Considerações sobre a Obtenção da Aguardente de Cana

#### 2.1.1 - Matéria-prima

A cana-de-açúcar, que é a matéria-prima para a produção de aguardente de cana, pertence a família das Gramíneas, tribu *Anthropogonae*, sub-tribu *Saccharum*. O gênero *Saccharum*, criado por Lineu, em 1752, compreende diversas espécies, dentre ela a *Saccharum officinarum* L.. As variedades de cana pertencentes a esta espécie e que reúnem qualidades de alta produtividade, são representadas por indivíduos ricos em açúcar, de colmos grossos, moles (pequena percentagem de fibra), folhas pouco vaginantes, de corte e de palha fáceis e de grande rendimento por área. Entretanto, não possuem as características de rusticidade que lhes permitam resistir as adversidades do meio ambiente. São exigentes em relação ao solo e ao clima e não têm resistência ao ataque de moléstias e pragas. De fato, são susceptíveis, na sua maioria, a muitas moléstias, principalmente ao "soreh" e ao "mosaico". As canas acima comentadas são denominadas tropicais e, devido às suas qualidades ótimas, são também chamadas nobres (ALMEIDA<sup>06</sup> e VALSECHI<sup>54</sup>).

A cana se compõe de duas partes: uma subterrânea-rizomas e raízes - e outra aérea - colmo, folhas e flores. O colmo representa a parte mais importante da planta, pois é nele que se localiza o caldo. O colmo é constituído pelos gomos, internódios, entrenós e meritalos, pelas gemas e pe

los n<sup>o</sup>s. O colmo é constituído, anatomicamente, por um tecido fundamental - tecido parenquimatoso ou suporte - composto de células frouxas, curtas, isodiamétricas, que funcionam como depósito de açúcar e que em conjunto recebem a denominação tecnológica de medula (NOVAES et alii<sup>48</sup>).

Como ilustração, a TABELA 1 apresenta uma composição química aproximada da cana-de-açúcar, *Saccharum officinarum* L. tendo em vista a grande variação devido a fatores tais como: variedade, idade, estado de maturação, clima, solo, adubação, sanidade de cultura, tratos culturais, intensidade do desponte na colheita, florescimento, irrigação, processo de colheita (limpeza manual ou pelo fogo), condições e tempo de armazenamento, etc. (NOVAES et alii<sup>48</sup>).

TABELA 1 - Composição química, aproximada, apresentada por uma cana-de-açúcar, *Saccharum officinarum* L., normal, madura e sadia.

Componentes do caule	Variação(%)	Média(%)
Água	65 - 75	74,50
Açúcares	12 - 18	14,00
- Sacarose	11 - 18	12,50
- Glucose	0,2-1,0	0,90
- Levulose	0,0-0,6	0,60
Fibras	8 - 14	10,00
Cinzas	0,1 - 0,8	0,50
Matéria nitrogenada	0,2 - 0,6	0,40
Gorduras e ceras	0,15-0,25	0,20
Pectinas	0,15-0,25	0,20
Ácidos combinados	0,10-0,15	0,12
Ácidos livres	0,60-0,10	0,08

FONTE: (NOVAES et alii<sup>48</sup>).

As variedades de cana estão classificadas na prática, em função do estágio de maturação, em precoces, médias e tardias. Isto é, variedades que atingem um teor satisfatório de sacarose, para a industrialização no início (maio/junho), meio (julho/agosto) e fim da safra (setembro/novembro), sem a preocupação de estabelecer o período de teor máximo de sacarose. Assim as variedades precoces seriam processadas no início da safra, as médias no meio e as tardias no final da safra (NOVAES et alii<sup>47</sup>, VALSECHI<sup>54</sup>).

O rendimento em aguardente na fábrica será função direta da quantidade de açúcares contida na cana quando as condições de fermentação e de destilação forem boas. Sa-be-se, pelo estudo da fisiologia da cana-de-açúcar, que o seu comportamento pode ser esquematizado em 3 estágios gerais. No primeiro, quando a cana é nova, o seu trabalho é realizado visando o crescimento da planta. Aqui, quase todo material sintetizado é empregado para a construção dos tecidos em crescimento. Nesta fase, o acúmulo de açúcares é mínimo e diz-se que a cana está verde. À medida que a cana se aproxima do seu mínimo de crescimento, o acúmulo de açúcares, como material de reserva, aumenta, chegando a um ponto em que o teor sacarino atinge o máximo. A cana, neste caso, está madura (ALMEIDA<sup>06</sup> e VALSECHI<sup>54</sup>).

Durante o processo de maturação, o maior acúmulo de açúcar se dá inicialmente na base da cana e em seguida no meio do colmo, até se igualar ao teor da base, momento que coincide com o acúmulo na ponta, que tende a se igualar com as demais. Mas, ao mesmo tempo que o teor de açúcar da ponta cresce e tende a se igualar com o do meio, o da base de cresce. Assim sendo, a cana é considerada madura para a colheita quando o teor de sacarose da base e do meio são praticamente iguais e o da ponta ligeiramente menor do que da base e do meio. Quando o teor da ponta se iguala ao do meio, e é maior do que o da base, a cana é considerada madura, tendendo a vegetar. Daí para diante, a cana tende, de novo, a entrar em período vegetativo e os seus açúcares, acumulados como reserva, começarão a ser gastos para novos crescimen

tos da planta. Nesta fase, a cana é chamada de passada. É óbvio, que o período de tempo correspondente a cada uma das fases anteriormente discutidas, é extremamente variável, sendo função de inúmeros e complexos fatores, tais como: a variedade de cana considerada, o clima, o solo, a adubação, os tratos culturais o estado de sanidade da cultura, etc. (ALMEIDA<sup>03</sup>; NOVAES et alii<sup>47</sup> e VALSECHI<sup>54</sup>).

O caldo que se extrai da cana é que se constituirá na verdadeira matéria-prima, utilizada na fabricação da aguardente. Sua composição varia com todos os fatores que afetam a composição da cana, assim como com os métodos de extração. Entretanto, como composição média pode-se ilustrar com os dados constantes na TABELA 2 (NOVAES et alii<sup>48</sup>).

TABELA 2 - Composição média do caldo de cana-de-açúcar *Saccharum officinarum* L.

Componentes	Variação (%)	Média (%)
Água	75 - 82	78,0
Sólidos totais	18 - 25	22,0
Açúcares	15,4 - 24,0	20,5
- Sacarose	14,5 - 23,5	20,0
- Glucose	0,2 - 1,0	0,4
- Levulose	0,0 - 0,5	0,1
Não açúcares	1,0 - 2,5	1,5
- Orgânicos	0,8 - 1,5	1,2
- Inorgânicos	0,2 - 0,7	0,3

FONTE: (NOVAES et alii<sup>48</sup>).

Do que até aqui se expôs, pode-se afirmar que o caldo da cana, pela sua composição é um meio bastante favorável ao desenvolvimento da levedura alcoólica. Dependendo do

tipo da aguardente que se deseja fabricar, da variedade da levedura com que se vai trabalhar e das possibilidades locais, assim como do processo de trabalho adotado, tal caldo poderá ou não sofrer uma classificação, uma correção e inclusive uma concentração para posterior diluição (NOVAES et alii<sup>48</sup>).

### 2.1.2 - Moagem

A observação tecnológica da cana-de-açúcar mostra que a mesma compõem-se de duas partes essenciais:

- a) parte dura;
- b) parte mole.

A parte dura é constituída pela "casca" e pelos "nós", representando, aproximadamente 25% do peso da cana e encerrando cerca de 15% do caldo total, enquanto que a parte mole, constituída especialmente pelo tecido parenquimatoso, compreende mais ou menos 75% do peso do colmo, contendo uma proporção de 85% do caldo (VASLSECHI<sup>54</sup>).

O preparo da cana para moagem consiste na desintegração da cana, com o objetivo de romper o maior número de células, o que facilitará o trabalho das moendas, o que se consegue na prática, usando-se um número relativamente grande de equipamentos. Para a fabricação da aguardente, deve-se dar preferência ao "jogo de facas" - todos eles desenhados e construídos para cortar e estraçalhar a cana, rompendo o maior número possível de células (DANTAS<sup>25</sup>; NOVAES et alii<sup>47</sup> e VALSECHI<sup>54</sup>).

O bom preparo da cana, sem dúvida, atende as duas funções principais: aumenta a capacidade da moenda e a extração do caldo (NOVAES et alii<sup>47</sup>).

A extração do caldo é um dos fatores que governa o

rendimento de aguardente por tonelada de cana processada, estando este diretamente relacionado com o número e tipo de unidades esmagadoras, como também com o perfeito desempenho das moendas (NOVAES et alii<sup>47</sup>).

O bagaço que sai das moendas - por maior que seja o número destas - sempre retém uma certa quantidade de caldo. Sendo este bagaço embebido por água, o caldo residual dilui-se. Submetendo-se agora o bagaço a nova compressão, com o diluente, sairá certa quantidade de açúcar. Assim, por este artifício de embeber o bagaço e submetê-lo a nova compressão, consegue-se um maior rendimento em extração de caldo e, conseqüentemente, de açúcar da cana. Esta prática, de nominada de embebição, é conseguida adicionando-se água, por aspersão (VALSECHI<sup>54</sup>).

O mesmo autor (VALSECHI<sup>54</sup>) conclui que a operação de embebição bem controlada produz uma maior extração dos açúcares da cana e deixa o caldo com uma concentração apropriada de açúcares para uma boa fermentação.

O açúcar da cana acha-se dissolvido no caldo, o qual, por sua vez, está encerrado em células que, por sua própria natureza, apresentam considerável resistência para soltá-lo. É preciso que estas células sejam rompidas para que o caldo possa ser extraído e é, justamente essa quantidade de caldo extraída economicamente por unidade de peso de cana, que constitui o problema essencial da moagem, razão pela qual os autores costumam dividir a operação de moagem em: preparo da cana para a moagem e moagem da cana propriamente dita (VALSECHI<sup>54</sup>).

O caldo, extraído pelas moendas, arrasta várias impurezas grosseiras, essencialmente bagacilho e terra, em consequência do inadequado assentamento das bagaceiras e do sistema de carregamento mecânico, notadamente nos períodos chuvosos. Esse inconveniente deve ser eliminado, através de um melhor preparo de cana para moagem, a fim de se obter um maior rendimento do caldo, tendo em vista que as referidas impurezas, além de sujar os aparelhos, obstruindo as bombas,

geralmente de pistões, que transportam o caldo para a destil<sup>l</sup>aria, afetam a fermentação, face que, durante a mesma, o bagacilho sob a superfície formando uma camada que impede um melhor contato com o ar e prejudica o que se deseja, que é a multiplicação de leveduras nas dornas (LEME<sup>29</sup>; NOVAES et alii<sup>47</sup>).

O bagacilho, constitui-se ainda em um sério foco de infecção, provocando o entupimento das canalizações e dos bicos da turbina de separação de fermento, nos processos em que é empregada. Por ocasião da destilação, provoca a formação do furfural, substância por demais indesejável para a qualidade da aguardente produzida (NOVAES et alii<sup>47</sup>).

A separação parcial destas impurezas pode ser conseguida através de diversos tipos de coadores, tais como: fixos, rotativos, vibratórios, etc. (NOVAES et alii<sup>47</sup>).

As destilarias de aguardente estão dotadas de diferentes números de ternos de moagem, variando entre 1 e 5, em função da capacidade (DANTAS<sup>25</sup> e NOVAES et alii<sup>47</sup>).

As destilarias que trabalham com apenas um terno de moagem têm a sua extração comprometida, não conseguindo extrações maiores do que 60% em moendas desprovidas de reguladores de pressão, as chamadas "queixo duro", enquanto que nas dotadas de reguladores de pressão, os valores de extração atingem até 70%. O baixo rendimento da extração é consequência, principalmente, da regulagem da moenda, da ausência de preparo de cana e da alimentação irregular (NOVAES et alii<sup>47</sup>).

### 2.1.3 - Preparo do Mosto

Tecnologicamente, chamamos de mosto todo líquido açucarado apto a fermentar. Seu preparo compreende toda uma série de operações tecnológicas que visam transformar e corrigir a matéria-prima, a fim de que ela se torne um líquido

açucarada susceptível de sofrer fermentação (ALMEIDA<sup>05</sup>; NOVAES et alii<sup>48</sup> e VALSECHI<sup>57</sup>).

Algumas das características ideais para que se obtenha o ótimo de fermentação são:

a) Concentração de Açúcares Totais Fermentescíveis

A concentração de açúcares totais fermentescíveis de um mosto deve ser compatível com o "strain" da levedura e com o processo de fermentação a ser utilizado. Como existe uma certa correlação entre o teor desses açúcares e o de sólidos aparentes totais, expressos em graus Brix, o preparo do mosto pode ser efetuado mais facilmente, tomando-se como referência para cálculos, este último (NOVAES et alii<sup>48</sup>).

Os mostos de caldo de cana, a grosso modo, são preparados com uma concentração em sólidos variáveis de 14 a 22° Brix. No início da safra, quando o trabalho ainda não se acha perfeitamente entrosado, deve-se partir de mostos diluídos - 14 a 15° Brix - e, à medida que condições ótimas vão sendo alcançadas, sua concentração irá sendo gradativamente aumentada, de acordo com o tempo de fermentação - cerca de 24 horas - e com a concentração final de açúcares no vinho, que deverá ser igual a zero grau Brix (NOVAES et alii<sup>47</sup>; VALSECHI<sup>57</sup>).

b) Acidez

O processamento normal da fermentação, em função da acidez titulável ou da acidez iônica de um mosto, exige que estas se situem dentro de certos limites, pois tanto os valores de acidez muito baixos como os valores muito altos são inadequados às atividades da levedura alcoólica (NOVAES et alii<sup>48</sup> e VALSECHI<sup>57</sup>).

A acidez ionizável do caldo de cana anda ao redor do valor de pH de 5,5. Embora a levedura alcoólica encontre o seu ótimo a um valor de pH aproximadamente de 4,5 obser

va-se que a acidez do caldo é praticamente suficiente para uma boa fermentação. Entretanto, nos casos em que o caldo já vem bastante infectado do campo (cana queimada há vários dias, em época de calor úmido) ou quando se trata de variedades (Co-290), de difícil fermentação ou ainda, quando o "pé" de fermento acha-se infectado, é de bom alvitre trazer o pH do caldo ao valor ótimo de atuação da levedura. Isto quase sempre é conseguido, na prática, pela adição ao caldo, de ácido sulfúrico comercial (VALSECHI<sup>54</sup> e VALSECHI<sup>57</sup>).

#### c) Vitaminas

Tanto o caldo de cana como a própria levedura alcoólica são uma grande fonte de vitaminas. Um grande número de autores recomenda a adição, ao caldo, de compostos ricos de vitaminas, muito especialmente as do chamado grupo B. De um modo geral, a adição de farelo de arroz, recentemente preparado, apresenta resultados satisfatórios (LIMA<sup>34</sup> VALSECHI<sup>54</sup>).

A adição de vitamina B1, acelera a ação enzimática da levedura, influenciando favoravelmente na pureza e rendimento das fermentações quando adicionada aos mostos (AYRES<sup>10</sup>; AYRES<sup>11</sup>; CASAS<sup>21</sup>; LIMA<sup>33</sup>; LIMA<sup>34</sup>).

#### d) Antissépticos

Na fermentação alcoólica do caldo de cana, como ela é realizada nota-se, paralelamente, o desenvolvimento de um grande número de outros tipos de fermentações prejudiciais e que deveriam por todos os motivos ser eliminados ou atenuadas tanto quanto possível (VALSECHI<sup>54</sup>).

#### e) Temperatura

Outro fator de ordem geral que deve ser levado em conta no preparo do mosto é a temperatura. Para a levedura

alcoólica, empregada na fabricação de aguardente, de um modo geral, o ótimo de temperatura encontra-se entre 26 a 32°C. Entre estes dois limites, é preferível pecar por falta do que por excesso. Realmente, abaixo de 26°C a atividade da levedura apenas se reduz, enquanto acima, uma grande série de inconvenientes é alcançada como, por exemplo, o enfraquecimento da levedura, ótimo de temperatura para outros microorganismos contaminantes, agentes de fermentação acética, láctica, butírica, do dextrânio, do levânio etc. e, maior perda de álcool por evaporação e projeção. Assim sendo, é recomendável que as condições do caldo, quando em fermentação, fique dentro dos limites acima citados (VALSECHI<sup>54</sup>).

O dextrânio é um polissacarídeo  $(C_6H_{10}O_5)_n$  sintetizado a partir da sacarose. Sua fermentação é um acidente muito freqüente quando se utilizam canas queimadas ou melaço mal conservado em mosto pouco ácido, neutro ou alcalino, e quando a fermentação se processa à temperaturas relativamente elevadas (30-35°C). É produzido por uma bactéria pertencente ao grupo das bactérias do ácido lático e *Leuconostoc mesenteroides* (GALLI<sup>27</sup>).

O levânio é um polissacarídeo  $(C_6H_{10}O_5)_n$  semelhante ao dextrânio e é sintetizado também a partir da sacarose. Sua síntese é promovida por várias bactérias dos gêneros *Bacillus*, *Aerobacter* e *Streptococcus* (GALLI<sup>27</sup>).

#### f) Eliminação de Impurezas em Suspensão

Esta operação tem por finalidade eliminar grande parte das impurezas (bagacilho), como já foi discutido na seção de moagem da cana (VALSECHI<sup>54</sup>).

### 2.1.4 - Fermentação Alcoólica

O conhecimento dos alimentos fermentados, sem dúvi

da, remonta a séculos, podendo-se dizer que as bebidas alcoólicas já eram conhecidas dos antigos egípcios, dos gregos, dos israelitas e dos germanos. Entretanto, somente nos fins do século XVII, é que Léeuwenhock, com o microscópio por ele próprio construído para um aumento de 150 diâmetros, assentou a pedra fundamental para o estudo dos fenômenos fermentativos. Mais ou menos na mesma época, Van Helmont verificou que durante a fermentação alcoólica desprendia-se um gás que Mc Bride, em 1764, demonstrou ser o gás carbônico. Em 1793, Lavoisier, após numerosos ensaios, demonstrou que os açúcares, pela fermentação, eram desdobrados em álcool, em gás carbônico e em uma pequena quantidade de um ácido não determinado. Logo após, em 1810, Gay Lussac, baseado nos estudos de Lavoisier, Fabroni e Thenard, indicava que 180g de glucose produzem, pela fermentação alcoólica, 88 g de anidrido carbônico mais 92g de álcool, segundo uma clássica reação química, até hoje seguida para o cálculo do chamado rendimento ideal da fermentação alcoólica. Na mesma ocasião, inúmeros trabalhos relativos ao assunto foram publicados. Em 1853, Pasteur, depois de muito experimentar e, ao fim de inúmeras análises, chega a conclusão de que 100 partes de sacarose (equivalente a 105 g de glicose) seriam capazes de fornecer, pela fermentação alcoólica: 51,10 partes de álcool etílico, 49,30 partes de anidrido carbônico, 3,40 partes de glicerina e 0,65 partes de ácido succínico (OLIVEIRA<sup>49</sup>).

Estes dados, constituem-se na base para o cálculo do rendimento teórico da fermentação. Considera-se, na atualidade, que 95% do rendimento teórico é um excelente rendimento prático (Valsechi<sup>54</sup>).

#### 2.1.4.1 - Sala de Fermentação

Entende-se por sala de fermentação o local que abriga os recipientes de fermentação, de preparo do mosto e do fermento, assim como os demais aparelhos condizentes com o

processo adotado. Sua construção deve obedecer a determinados requisitos, e num engenho de aguardente, deveria constituir-se numa das dependências mais importantes da fábrica (NOVAES et alii<sup>47</sup>).

A área de construção deve ser ampla, possibilitando a manutenção de uma temperatura mais ou menos constante, tanto no inverno como no verão, visto que as variações bruscas de temperatura são prejudiciais à fermentação (NOVAES et alii<sup>47</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>; VALSECHI<sup>58</sup>).

A ventilação da sala deve possibilitar a remoção do gás carbônico produzido na fermentação, o qual, como se sabe acumula-se, por sua densidade, nas partes mais baixas, constituindo sempre um fator de perigo aos operários que aí trabalham. O piso deve ser impermeável, de preferência revestido com asfalto, o que evita a formação de focos de contaminação. Deve possuir declividade convergente ao centro da sala, onde haverá um canal coberto por uma grade de ferro móvel, com a finalidade de receber as águas de lavagem (NOVAES et alii<sup>47</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>; VALSECHI<sup>58</sup>).

Cêrca de 1 m abaixo da superfície livre das dornas deverá existir um segundo piso, de ferro redondo, em forma de gradil, também desmontável em pequenos quadros, assentados sobre ferro cantoneira. Um piso deste tipo, apresenta a vantagem de ser facilmente lavado, não acumulando focos de contaminação, além de possibilitar, por sua desmontabilidade, qualquer reparo que se tenha de efetuar externamente nas dornas de fermentação (NOVAES et alii<sup>47</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>; VALSECHI<sup>58</sup>).

A sala de fermentação deve ser coberta, mas não forrada. O seu pé direito deve ser alto, de maneira que a distância entre a superfície das dornas e a cobertura seja, pelo menos, de 5 m; isto permitirá que a fermentação não sofra os efeitos do calor radiante, diminuindo as perdas de álcool por evaporação. Portanto, um material mau condutor de calor deve ser utilizado para esse mister, tal como telhas de barro ou chapas de cimento-amianto. Estas últimas,

por serem claras, fornecem a iluminação durante o dia, enquanto que as primeiras necessitam de intercalação de algumas telhas de vidro, isto em virtude da iluminação ser nociva aos germes responsáveis pelas contaminações. Portanto, as janelas, o material de cobertura claro e a pintura clara, são suficientes para proporcionar uma boa iluminação diurna, sendo que, à noite, há necessidade de se manter vários pontos de luz acesos (NOVAES et alii<sup>47</sup>).

Finalmente, a sala de fermentação deve ser servida por água em abundância e de boa qualidade, a fim de mantê-la dentro dos padrões de limpeza, que constitui o principal fator para obtenção de fermentação de alto rendimento (NOVAES et alii<sup>47</sup>).

#### 2.1.4.2 - Dornas de Fermentação

Os recipientes onde o mosto, pela fermentação, se transforma em vinho, denominam-se dornas, cubas ou cochos. Na prática, elas são construídas de ferro, de alvenaria ou de madeira (NOVAES et alii<sup>48</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>; VALSECHI<sup>55</sup>; VALSECHI<sup>58</sup>).

É importante que o material empregado, que pode ser de madeira, cimento ou ferro, permita fácil limpeza e esterilização das dornas (TEIXEIRA<sup>53</sup>).

As dornas podem ser cilíndricas ou retangulares. As preferíveis são as cilíndricas com fundo cônico por facilitarem o descarregamento e a limpeza. As retangulares formam arestas que poderão constituir focos de infecção do mosto. As dornas devem ser mais altas do que largas. As cilíndricas devem ter um diâmetro aproximado de 2/3 da altura. Diminui-se, assim, a superfície em contacto com o ar, sendo menor a possibilidade de contaminação por meio dos microorganismos presentes no ar e a perda de álcool por evaporação (TEIXEIRA<sup>53</sup>).

#### 2.1.4.2.1 - Dornas de Madeira

Até pouco tempo, a madeira era universalmente usada para a confecção das dornas de fermentação. As dornas de madeira são sempre mais ou menos porosas, permitindo a infiltração do mosto com inevitáveis riscos da formação de focos de contaminação. Elas devem ser limpas freqüentemente para evitar a formação de tais focos, difíceis de eliminar. Nas condições normais, duram de 20 a 25 anos. Com o decorrer do tempo, os poros vão se tornando mais abertos, constituindo ótimo alojamento para microorganismos nocivos. Podem ser evitados esses inconvenientes, impermeabilizando a madeira com parafina fervente ou com verniz (TEIXEIRA<sup>53</sup>).

As dornas de madeira são construídas de aduelas, ajustadas e mantidas em posição por aros externos de ferro. Neste caso, a sua forma é sempre cilíndrica ou cônica. Nas fábricas de mínima capacidade as dornas são constituídas por "cochos", de forma retangular (VALSECHI<sup>54</sup>; VALSECHI<sup>58</sup>).

As dornas de madeira apresentam sobre as dornas de ferro as vantagens de uma menor oscilação de temperatura e de um preço inicial inferior; enquanto que, sobre as de alvenaria, são vantajosas em relação à sua transportabilidade. Quanto ao mais, só têm desvantagens: não permitem uma limpeza fácil e completa e são de conservação mais cara e trabalhosa. Além disso, como os poros da madeira absorvem sempre um pouco de caldo, este infecciona-se e torna viciada toda fermentação posterior. Mesmo quando impermeabilizadas, uma vez infeccionadas, o contágio será, praticamente, impossível de ser eliminado (VALSECHI<sup>54</sup>; VALSECHI<sup>58</sup>).

#### 2.1.4.2.2 - Dornas de Alvenaria

As dornas de alvenaria são mais porosas do que as de madeira, exigindo limpeza rigorosa. São revestidas por

cimento liso e facilmente atacadas pelos ácidos do mosto que provocam corrosão com conseqüente formação de focos de contaminação. Pode-se impermeabilizá-las com óleo de linhaça quente (TEIXEIRA<sup>53</sup>).

Justamente por ser de preço inicial mais baixo é esse o tipo de dorna mais usual na indústria de aguardente. Além dos inconvenientes citados para as dornas de madeira (limpeza difícil e incompleta, alta porosidade, conservação cara e trabalhosa, por serem facilmente atacadas pelos ácidos do mosto e do vinho), ainda são de paredes muito frias (especialmente dornas de pequena capacidade), o que é causa de um grande número de dificuldades (VALSECHI<sup>54</sup>; VALSECHI<sup>58</sup>).

#### 2.1.4.2.3 - Dornas de Ferro

Por permitir uma limpeza completa, fácil e rápida, por carecer de impermeabilização, por se conservar bem, por ser de grande duração, entre outras vantagens, é o ferro o tipo de material que deve ser adotado para a confecção das dornas (NOVAES et alii<sup>48</sup>; TEIXEIRA<sup>53</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>; VALSECHI<sup>55</sup>; VALSECHI<sup>58</sup>).

Como únicas desvantagens, podem ser citadas: o preço inicial de custo e o inconveniente de ocasionar oscilações na temperatura de fermentação, quando variações externas ocorram, uma vez que o ferro é bom condutor de calor. Em relação ao custo inicial a diferença de preços com os outros tipos é largamente compensada pelas vantagens que encerra. Em relação à oscilação de temperatura, este fato, é até uma vantagem, pois que possibilita a instalação de um sistema externo de refrigeração das dornas, o que, sem dúvida, é muito mais barato e quase tão eficiente quanto um sistema interno de resfriamento. Ademais, em sendo a sala de fermentação tecnicamente construída, no seu interior não ocorrerão variações bruscas de temperatura (VALSECHI<sup>54</sup>; VALSECHI<sup>58</sup>).

Podem possuir, internamente, serpentina para refrigeração e aquecimento. Quando a temperatura se eleva, faz-se passar, pela serpentina, água fria, e quando a temperatura cai, faz-se passar vapor. É possível, desse modo, conservar a temperatura do mosto entre 28 a 30°C, evitando-se, assim, a influência da variação da temperatura ambiente sobre a temperatura do mosto (TEIXEIRA<sup>53</sup>).

As dornas de ferro são comumente cilíndricas, possuindo o fundo inclinado para uma abertura de descarga (NOVAES et alii<sup>48</sup>; TEIXEIRA<sup>53</sup>; VALSECHI<sup>54</sup> e VALSECHI<sup>58</sup>).

A relação entre a altura e o diâmetro das dornas será função do tipo de fermentação adotado; havendo a reutilização direta dos pés, a altura deverá ser, aproximadamente, igual ao diâmetro; em caso contrário, quando o processo implica na introdução de um novo pé (recuperado ou não), deve-se preferir que o diâmetro seja cerca da metade da altura (LIMA<sup>35</sup>; NOVAES et alii<sup>48</sup>; VALSECHI<sup>54</sup> e VALSECHI<sup>58</sup>).

#### 2.1.4.2.4 - Outras características das dornas de fermentação

Um ponto muito importante nesta série de considerações efetuadas é, sem dúvida, o que diz respeito à capacidade individual e total das dornas de fermentação, razão por que deve-se adotar dornas de tamanho médio e que sejam harmônicas com a capacidade dos aparelhos de destilação. Deve-se, ainda, tomar em consideração o tipo de aparelho destilatório de que se dispõe: se contínuo ou se intermitente. Neste último caso, a técnica e prática recomendam dornas cuja capacidade seja igual ao volume da carga total de trabalho do alambique. Também é importante, no cálculo, quando as dornas são de ferro, o aproveitamento máximo das chapas utilizadas (TEIXEIRA<sup>53</sup>; VALSECHI<sup>54</sup> e VALSECHI<sup>58</sup>).

A localização das dornas na sala de fermentação se

rã função, principalmente, das condições locais e do material usado na sua construção. Em sendo de ferro ou de madeira, deverão ser localizados uma ao lado das outras, equidistantes, porém de tal modo que dêem passagem livre para uma pessoa em toda a sua volta. Devem estar montadas sobre uma base qualquer, a uma altura de cerca de 80 cm. Isto, evidentemente, possibilitará qualquer trabalho de inspeção, limpeza ou reparo. Quando as dornas forem de alvenaria e possuírem forma retangular, o que ocorre geralmente, devem ser dispostas uma ao lado da outra (VALSECHI<sup>54</sup>; VALSECHI<sup>58</sup>).

As dornas de fermentação podem ser fechadas ou abertas. Estas últimas, que são as mais usadas, permitem limpeza mais fácil e possuem menor preço inicial de custo. As dornas fechadas, contudo, é que devem ser eleitas, pois permitem recuperar o CO<sub>2</sub> produzido durante a fermentação, além de facilitarem a recuperação do álcool arrastado por esse gás. Ainda, constituem garantia de fermentações mais puras (NOVAES et alii<sup>48</sup>).

#### 2.1.4.3 - Agentes da Fermentação Alcoólica

Sobre os agentes da fermentação alcoólica, o autor (NOVAES et alii<sup>48</sup>) apresenta o seguinte comentário:

Para que um mosto entre em processo de fermentação, é necessário que seja inoculado com o microorganismo responsável pela fermentação alcoólica, as leveduras alcoólicas.

As leveduras são classificadas botanicamente dentro de todas as classes de fungos superiores (*Ascomycetos*, *Basidiomycetos* e fungos imperfeitos). Entretanto, as leveduras alcoólicas mais importantes do ponto de vista industrial, estão classificadas como *Ascomycetos* sendo as espécies mais importantes pertencentes ao gênero *Saccharomyces*, tais como: *Saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomyces carlsbergensis* e muitas outras.

Industrialmente as leveduras alcoólicas têm sido classificadas em vários grupos de acordo com o seu comportamento nos processos fermentativos:

As leveduras verdadeiras são as usadas nos processos fermentativos e panificação, enquanto que, as falsas (que se reproduzem somente por brotamento), são as que causam fermentações indesejáveis, destacando-se as *Torulas*.

As leveduras selvagens, são aquelas que ocorrem normalmente na natureza (frutas, na cana-de-açúcar, etc.).

As leveduras de destilaria são aquelas que produzem mais álcool do que as baixas e altas.

As leveduras baixas, são as que produzem menos gás e tendem a se depositar no fundo das dornas, enquanto que as altas, produzem mais gás e, são levadas durante o processo à parte superior das dornas.

Em determinadas regiões, especialmente litorâneas, é comum colocar os mostos nas dornas e, deixar que entrem em processo, embora que lentamente. A explicação é atribuída à presença dos chamados "fermentos selvagens", provenientes da cana-de-açúcar, do suco de frutas, do ar, etc.. Entretanto, uma fermentação desenvolvida nestas condições é impura, irregular e de baixo rendimento.

#### 2.1.4.4 - Fases da Fermentação Alcoólica

Tão logo se mistura o pé de fermentação com o mosto convenientemente corrigido, inicia-se o intrincado processo da fermentação alcoólica dos açúcares diretamente fermentescíveis nele contidos. Este processo consiste na oxidação parcial anaeróbica, da glicose, por ação das células de levedura, com a produção de álcool etílico e gás carbônico (ALMEIDA<sup>05</sup>; LIMA<sup>32</sup> e NOVAES et alii<sup>48</sup>).

A fermentação é um processo biológico no qual a energia formada por reações de oxidação pode ser utilizada para o crescimento e onde os aceptores finais de hidrogênio são compostos outros que não o oxigênio molecular (BOLCATO<sup>13</sup>; NOVAES et alii<sup>48</sup> e ROUSSELET<sup>50</sup>).

Alguns autores esclarecem que embora não se possa estabelecer com grande rigidez os limites de separação entre as diferentes fases da fermentação alcoólica, pelo menos 3 podem ser assinaladas: fermentação preliminar ou pré-fermentação; fermentação principal ou tumultuosa e fermentação complementar ou pós-fermentação (ROUSSELET<sup>50</sup>).

Sabe-se que, quando se adiciona ao mosto uma levedura alcoólica, desde que as condições sejam favoráveis, esta, tende a multiplicar-se até atingir um número limite, conhecido por "número limite de Brow". Esta fase de multiplicação celular ou crescimento é denominada fermentação preliminar ou pré-fermentação (NOVAES et alii<sup>48</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>).

A fermentação preliminar inicia-se justamente no momento em que entram em íntimo contacto, o mosto e o levedo alcoólico ou pé de fermentação, e caracteriza-se, essencialmente, pela multiplicação das células de levedura e pela pequena elevação de temperatura do mosto. Esta fase deve, portanto, garantir a produção de uma grande quantidade de células dotadas de poder fermentativo máximo, o que se consegue, principalmente, quando se trabalha com temperatura baixa e mosto convenientemente preparado (LIMA<sup>32</sup>; NOVAES et alii<sup>48</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>).

Esta é uma fase lenta, durando aproximadamente de 4 a 6 horas quando se inicia o trabalho com mosto de cana-de-açúcar. À medida que os dias vão se passando, os pés de fermentação fortalecem-se, diminuindo progressivamente o tempo gasto na pré-fermentação. Naturalmente todas estas condições variam com a raça da levedura, com o sistema de trabalho, com o preparo dos mostos, etc.. É que a fermentação preliminar modifica-se segundo a concentração de sacarose, a quantidade de células de leveduras presentes e a temperatura da

fermentação (LIMA<sup>32</sup>; NOVAES et alii<sup>48</sup>).

Esta fase deve ser reduzida ao mínimo para evitar maior consumo de açúcares na elaboração de novas células. Daí a grande vantagem do processo de fermentação Melle-Boinot de recuperação das leveduras, e o da reutilização dos pés, pelo número sempre crescente de células em cada fermentação, que acabam por reduzir ou mesmo eliminar a fase de pré-fermentação (BORZANI<sup>14</sup>; LIMA<sup>32</sup>; LIMA<sup>36</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>).

Ao iniciar a formação de espuma na superfície do mosto, pela liberação do CO<sub>2</sub>, esta fase cessa. Este sinal indica que já terminou o processo de multiplicação das células e começou o fenômeno do desdobramento dos açúcares presentes (LIMA<sup>32</sup>; NOVAES et alii<sup>48</sup>).

A fase de fermentação preliminar varia com um grande número de fatores, dos quais os principais são: a proporção inicial do levedo; o gênero, espécie, variedade e raça da levedura, concentração, acidez, temperatura e arejamento do mosto; presença de sais minerais (NOVAES et alii<sup>48</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>).

O término da pré-fermentação assinala o início da fermentação principal ou tumultuosa. Este início é caracterizado pelo desprendimento de gás carbônico, e caracteriza-se, notadamente, pela formação de álcool e CO<sub>2</sub>, como produtos principais da fermentação alcoólica, evidenciando a plena conversão dos açúcares fermentescíveis pela fermentação alcoólica (LIMA<sup>32</sup>; NOVAES et alii<sup>48</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>).

O desprendimento do CO<sub>2</sub> do mosto em fermentação é perfeitamente notado a vista desarmada. O bagacilho vai sendo reunido na superfície do mosto, onde acaba por formar uma camada de espessura variável, de acordo com a intensidade do preparo da cana e o sistema de coamento adotado para o caldo. Ao se intensificar a formação do CO<sub>2</sub> pela atividade da fermentação, esta camada de espumas acaba por romper-se em vários pontos. Por fim, desaparece pela agitação sempre crescente do mosto em fermentação que neste momento, dá a verdadeira impressão de que está em ebulição (LIMA<sup>32</sup>;

NOVAES et alii<sup>48</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>).

A fermentação principal ou tumultuosa do mosto de cana, dura, normalmente, de 12 a 16 horas. Este tempo pode ser dilatado o mais possível pela natural redução do tempo das fases extremas da fermentação alcoólica (LIMA<sup>32</sup>; NOVAES et alii<sup>48</sup>).

Convém ressaltar a importância para esta fase, da correção perfeita do mosto, do volume do pé de cuba preparado com uma raça de levedura adequada e da regularidade da temperatura de fermentação. Regularizando-se pelo menos estes 3 fatores principais, chega-se a dilatar o período da fermentação principal, diminuindo-se a duração das duas outras fases da fermentação alcoólica (LIMA<sup>32</sup>).

Em certos casos, durante a fermentação principal, formam-se bolhas gasosas de grande volume, alta viscosidade e de aspecto oleoso. Este fato, caracteriza uma má fermentação ocasionada quase sempre por mostos provenientes de canas queimadas, velhas e mal conservadas. São fatores coadjuvantes deste acidente de fermentação, a falta de limpeza das dornas e o excesso de temperatura (VALSECHI<sup>54</sup>).

De conformidade com os autores (LIMA<sup>32</sup>; NOVAES et alii<sup>48</sup>) nesta fase, que é a principal da fermentação alcoólica, notam-se os seguintes fenômenos, em uma fermentação normal:

- elevação rápida da temperatura que atinge o climax justamente quando o desprendimento do gás carbônico é mais ativo;
- aumento da intensidade de formação de espumas pelo aumento progressivo e rápido do desprendimento de gases;
- redução da densidade do mosto pelo abaixamento do teor de açúcares;
- elevação proporcional do teor de álcool, resultan

te da simplificação molecular dos açúcares fermentescíveis presentes;

- a acidez tende a se elevar lentamente.

Quando a violência característica desta fase da fermentação alcoólica cessa, diminuindo o desprendimento de  $\text{CO}_2$ , termina a fermentação principal (LIMA<sup>32</sup>).

De acordo com os autores (LIMA<sup>32</sup>; NOVAES et alii<sup>48</sup>); a queda na intensidade de desprendimento de gás carbônico e o abaixamento gradativo da temperatura, indicam o início da pós-fermentação, a qual caracteriza-se pelos seguintes fatos principais: tranquilidade cada vez maior da superfície do vinho; diminuição das espumas até seu desaparecimento completo; diminuição brusca da temperatura que tende a nivelar-se com a do ambiente; e elevação da acidez.

Nesta fase, que deve ser rápida, a maior parte das contaminações costumam ocorrer, além de se constatar uma maior produção dos álcoois ditos superiores (óleo fúsel, óleo de cana, etc.). Isto indica, a necessidade de se abreviar esta fase para que o produto final, a aguardente, seja da mais fina qualidade. Portanto, a sua duração deverá ser, ordinariamente, de 4 a 6 horas, perfazendo as 3 fases da fermentação alcoólica uma duração de 24 horas (LIMA<sup>32</sup>; NOVAES et alii<sup>48</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>).

Na enologia, ao contrário, esta fase complementar deve ser longa, pois nela é que se formam as principais substâncias responsáveis pelo "bouquet" do produto, apesar de aparecerem em mínimas quantidades (ALMEIDA<sup>04</sup> e LIMA<sup>32</sup>).

#### 2.1.4.5 - Produtos Secundários da Fermentação Alcoólica

Durante o processo de transformação de açúcares em etanol pela ação de leveduras, formam-se diversas outras substâncias. A natureza e a quantidade destas últimas depen

dem principalmente da matéria-prima, do microorganismo e das condições de fermentação (BORZANI<sup>15</sup>; NOVAES et alii<sup>48</sup>).

Os citados autores (BORZANI<sup>15</sup>; NOVAES et alii<sup>48</sup>) consideram como produtos secundários da fermentação alcoólica, as seguintes substâncias: gás carbônico, álcoois superiores, glicerina, ácido succínico e aldeido acético.

Entretanto, segundo o autor (ALMEIDA<sup>07</sup>), as impurezas que constituem o chamado coeficiente de impurezas e que representam, por assim dizer, o corpo da aguardente são de natureza química diversa, podendo ser agrupadas como: álcoois superiores, ácidos, aldeidos e ésteres.

A proporção e a natureza desses compostos é função de inúmeros fatores, quase todos eles, consequência do processo fermentativo. Na produção de álcool industrial, a fermentação deve ser direcionada, de modo a formar a menor quantidade possível de produtos secundários, enquanto que numa fábrica de aguardente, a harmônica proporção dos mesmos é desejável para que esta apresente um agradável e característico "bouquet" (VALSECHI<sup>54</sup>).

A glicerina era considerada por Pasteur como um produto normal da fermentação alcoólica, explicando que a atividade vegetativa da levedura tinha marcada influência sobre a sua produção. Os fabricantes de vinho de mesa têm interesse que uma certa proporção de glicerina se forme no mosto em fermentação, uma vez que a mesma tem a propriedade de tornar mais macio ("redondo", de acordo com terminologia técnica) o vinho. Sendo mais ou menos fixa, para o fabricante de aguardente, a formação de glicerina não apresenta muito interesse prático (ALMEIDA<sup>04</sup> e VALSECHI<sup>54</sup>).

Segundo os autores (BORZANI<sup>15</sup>; NOVAES et alii<sup>48</sup>), a quantidade de glicerina formada em fermentações alcoólicas normais varia de 2 a 4g para cada 100 g de açúcar fermentado. Esta substância não se constitui em sub-produto do processo.

O ácido succínico encontrado nos vinhos tem a sua formação assegurada independentemente do processo fermenta

tivo e a sua proveniência deve ser pesquisada junto ao ácido glutâmico, resultante da degradação, para fins assimilativos, das substâncias proteicas dos mostos ou, ainda, nos fenômenos autolíticos do plasma microbiano (VALSECHI<sup>54</sup>).

O ácido succínico, assim como a glicerina, também não pode ser classificado como sub-produto da fermentação alcoólica. Forma-se em quantidades variáveis de 0,5 a 0,7g para cada 100 g de açúcar fermentado (BORZANI<sup>15</sup>).

Os aldeídos são produtos de oxidação simples dos álcoois, constituindo-se em produtos intermediários na formação dos ácidos ou dos álcoois superiores (ALMEIDA<sup>07</sup>; BOTELHO<sup>16</sup>; LIMA<sup>31</sup>; NEVES<sup>46</sup>; TAVEIRA<sup>52</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>).

O ácido pirúvico que se forma na fermentação da hexose é atacado pela enzima carboxilase produzindo aldeído acético e gás carbônico (CAVALCANTI<sup>22</sup>).

Os principais aldeídos que aparecem nas aguardentes são: acético, fôrmico, e, em pequenas quantidades, seus homólogos superiores, butírico, iso-butírico, valérico, paraldeído, caprônico, além de outros como acroleína, furfural, enântico etc. bem como o acetal (ALMEIDA<sup>07</sup>; BOTELHO<sup>16</sup>; BRAU<sup>20</sup>; LIMA<sup>31</sup>; NEVES<sup>46</sup>).

Na destilação os aldeídos separam-se como produtos de cabeça. As aguardentes brasileiras são sempre ricas em aldeídos porque em sua preparação não se separam os produtos de cabeça (ALMEIDA<sup>07</sup>).

O aldeído acético origina-se, pela ação oxidante de certos microorganismos sobre o álcool, oxidação esta que pode se realizar também sob a influência do ar, mesmo a frio, embora lentamente (ALMEIDA<sup>07</sup>).

O acetal resulta da combinação do aldeído acético com o álcool etílico, em presença do ácido sulfúrico a quente, sob determinadas condições (ALMEIDA<sup>07</sup>; CAVALCANTI<sup>22</sup>; MARTIN<sup>39</sup>; MAUREL<sup>42</sup>).

De acordo com (MATOS<sup>41</sup>), embora estas não sejam as condições de fermentação do mosto é possível que a reação

ocorra por via enzimática.

A formação do aldeído acético pela ação de levedura constitui, de acordo com (BORZANI<sup>15</sup>), a fase intermediária da fermentação alcoólica.

O ácido acético, que também se forma ao lado do aldeído acético tem origem na atividade vital das células de certos microorganismos, como o *Mycoderma aceti*, que produz diretamente o ácido acético. Pode ser considerado, tanto como um acidente da fermentação (ação de bactérias), como um produto volátil secundário, pois em toda fermentação alcoólica produz-se sempre uma pequena quantidade deste ácido (ALMEIDA<sup>07</sup>; BOLCATO<sup>16</sup>; MARTIN<sup>39</sup>; MAUREL<sup>42</sup>).

A formação do ácido acético pode ser fruto de uma ação puramente química, não tendo interferência de nenhum microorganismo capaz de produzir igual fenômeno. Neste caso, formar-se-ia por ação oxidante direta do ar (ALMEIDA<sup>07</sup>; MARTIN<sup>39</sup>).

Os ésteres são fatores de qualidade, e para se evitar a possível hidrólise, que seria prejudicial, é que aconselha-se na destilação dos vinhos de frutas, coar o vinho para evitar a elevação do seu ponto de ebulição e neutralizá-los (ALMEIDA<sup>04</sup>; MARTIN<sup>40</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>).

Os ésteres existentes nas aguardentes, proveem da combinação dos ácidos com o álcool etílico ou com os outros álcoois que também se produzem, durante a fermentação alcoólica (ALMEIDA<sup>07</sup>; MAUREL<sup>42</sup>).

O principal deles é o acetato de etila, que se forma a partir do álcool etílico e ácido acético, com a participação de uma esterase (ALMEIDA<sup>07</sup>; MARTIN<sup>39</sup>).

A esterificação tem um papel considerável nas destilarias, pois ela se processa tanto sobre os mostos em fermentação, como depois, durante a destilação dos vinhos, sendo favorecida pelos fatores tais como: temperatura; tempo de contacto com o fogo; alta concentração, que evita a hidrólise dos ésteres; fracionamento, durante a destilação, que fa

vorece a formação do aroma; dimensões do alambique e velocidade da destilação (ALMEIDA<sup>01</sup>; MARTIN<sup>39</sup>).

Como nos vinhos existe um variado número de álcoois (além do etílico que é o que se encontra em maior proporção, temos o propílico, o iso-propílico, o butílico, o iso-butílico, o amílico, o iso-amílico, etc.) e, também, um bom número de ácidos, compreende-se que pela combinação dos mesmos, pode-se obter um número muito grande de ésteres (VALSECHI<sup>54</sup>).

Os ésteres voláteis são constituídos principalmente por caprilatos de etila, de propila, de iso-propila e de butila, bem como por traços de ésteres terpênicos. O seu ponto de ebulição varia de 130 a 180°C. Os mais voláteis, que fervem nas vizinhanças de 130°C, são principalmente acetatos, propionatos, butiratos de etila, de propila e de amila, e iso-butilatos de etila, de propila e de amila, bem como enantilatos de etila. São produtos secundários da fermentação, variando sua natureza e proporção com a raça de levedura empregada, com a composição do mosto e outros fatores de menor importância. Sua composição é variabilíssima (ALMEIDA<sup>07</sup>).

O bagacilho da cana, presente no caldo, provoca a formação de furfural, durante a destilação. Esta substância é indesejável pois baixa a qualidade da aguardente produzida, embora seja tolerável um teor máximo de 20 g por litro (NOVAES et alii<sup>47</sup>).

Sua formação é devida ao superaquecimento que é mais comum quando se destilam a fogo direto os vinhos provenientes de cereais sacarificados pelo processo ácido ou mostos muito ricos em hidratos de carbono, turvos e densos. Este superaquecimento se resulta num processo de pirogenação das matérias orgânicas depositadas no fundo das caldeiras do aparelho de destilação, sendo a formação de furfural, diretamente proporcional ao aquecimento (ALMEIDA<sup>07</sup>; BORZANI<sup>15</sup>; MAUREL<sup>42</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>).

Um dos cuidados principais para evitar o aumento do teor de furfural nas aguardentes, é destilar o vinho, o mais

limpo possível de substâncias orgânicas em suspensão, principalmente quando o vinho é proveniente de frutas (ALMEIDA<sup>40</sup>; MARTIN<sup>40</sup>).

Os álcoois superiores constituem-se em produtos secundários ou acessórios da fermentação alcoólica. Os álcoois com um maior número de átomos de carbono que o etílico, constituem a maior proporção do chamado óleo fúsel ou de cana. A sua origem é ainda muito discutida, entretanto, parece que a sua presença é independente do metabolismo dos açúcares pelas leveduras sendo função da ação destas sobre determinados aminoácidos. No entanto os microorganismos contaminantes são capazes de produzi-los a partir dos açúcares (SOUZA & LISTO<sup>51</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>).

Há hipótese de que os álcoois superiores são, pelo menos em grande parte, produtos de uma fermentação secundária e não produtos normais da fermentação alcoólica (LINDET<sup>37</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>).

Os álcoois superiores, cuja presença se constata nas aguardentes, têm sua origem no metabolismo normal das proteínas da levedura viva ou dos mostos. As principais proteínas de origem vegetal, nos mostos são: gliadina, zeína, adestina, leguminasa etc. e os principais amino-ácidos nelas contidas são: leucina, iso-leucina, valina, alanina, ácido glutâmico, ácido aspártico, tirosina, triptofano, etc (NEVES<sup>45</sup>).

Os álcoois superiores iso-amílico, amílico, iso-butílico, propílico, etc., formados pelo processo de hidrólise das proteínas no interior das células da levedura, de acordo com a teoria de Ehrlich, difundem-se juntamente com o álcool etílico através da membrana celular, no líquido exterior, que, desta maneira, deles se enriquece. A formação dos álcoois superiores é tanto maior quanto menor for a atividade da levedura ao contrário do que afirmam certos autores. Fermentos mais fracos dão mais álcoois superiores. Mostos com fermentos de atividade especial, dão vinhos mais pobres de álcoois superiores que os de fermentação espontânea. Fermentações puras seguidas de destilação imediata, dão aguar

dentess com menos fúsel que as de vinhos que sofreram fermentações impuras, espontâneas ou demoradas (ALMEIDA<sup>07</sup>; ANTONI<sup>09</sup>; LIMA<sup>36</sup>; MAUREL<sup>42</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>).

Quanto mais ativa for a fermentação, menor será o teor de óleo fúsel. Quanto mais baixa a temperatura de fermentação, menor será a quantidade de álcoois superiores. O seu teor aumenta pelo aquecimento a fogo direto (BRAGA<sup>17</sup>; GUENTHER<sup>28</sup>).

A temperatura de fermentação influe sobre o rendimento em álcoois superiores; à baixa temperatura, a fermentação sendo mais pura, diminue a produção de álcoois superiores como se mostra na TABELA 3 (LIMA<sup>31</sup>).

TABELA 3 - Variação do teor de álcoois superiores em função da temperatura de fermentação.

Temperatura de fermentação	Álcool total % de mosto	Álcoois superiores por litro de álcool
25 - 27°C	5,82 ml	5,9 ml
18 - 21°C	5,93 ml	5,4 ml
8 - 10°C	6,32 ml	5,2 ml

FONTE: (LIMA<sup>31</sup>).

Os álcoois superiores passam na destilação e, juntamente com os ésteres do vinho, interveem na constituição do aroma próprio de cada aguardente. São eles que dão o sabor característico às aguardentes, determinando-lhes o seu buquê peculiar ou seu aroma particular (LIMA<sup>31</sup>).

Os álcoois superiores cuja proporção aumenta regularmente do começo ao fim da fermentação, crescem mais, justa

mente quando a fermentação terminou e o mosto foi abandonado a si próprio. É que, neste momento, a levedura perdendo sua atividade, permite a invasão, no vinho, de microorganismos estranhos e prejudiciais (VALSECHI<sup>54</sup>).

Esta opinião nem sempre é admitida, verifica-se que depois de terminado o processo fermentativo, o teor de álcoois superiores permanece mais ou menos constante depois de 5 dias subsequentes ao término da fermentação. A formação do óleo fúsel, por outro lado, varia com o tempo, alcançando um limite no qual permanece imutável (BORZANI<sup>15</sup>).

Diferentes álcoois superiores, provêm da degradação, pelas leveduras, dos amino-ácidos. Estes amino-ácidos, provenientes da hidrólise das proteínas presentes no mosto que se fermenta ou nas próprias células das leveduras perdem amônia ( $\text{NH}_3$ ) e se transformam em ceto-ácidos; estes pela carboxilase de Neuberg, são descarboxilados e se transformam em aldeídos. Estes, por sua vez, por hidrogenação passam aos álcoois superiores correspondentes. Desta maneira o álcool isoamílico pode ser produzido a partir da l-leucina, o álcool d-amílico a partir da d-isoleucina e o álcool, isobutílico a partir da valina (ANTONIANI<sup>09</sup>; BOBBIO<sup>12</sup> e BORZANI<sup>15</sup>).

É provável que os outros álcoois se formem a custa de outros amino-ácidos das proteínas. Fazem exceção, o álcool iso-propílico e o álcool butílico normal, que não resultam da desaminação de amino-ácidos. Sua origem é admitida como sendo devida à ação das bactérias específicas do ácido butírico presentes nos mostos, sobre o açúcar. Isso provavelmente explica a concentração, geralmente baixa, destes álcoois encontrados no óleo fúsel e, em muitos casos, a sua ausência completa (ANTONIANI<sup>09</sup>; BOBBIO<sup>12</sup> e BORZANI<sup>15</sup>).

Sobre a origem do álcool propílico normal existem dúvidas ainda: não se precisou se ele deriva do ácido-alfa-amino-normal-butírico ou se provém do açúcar. Provavelmente, a primeira hipótese é a mais viável (EHRlich apud LIMA<sup>31</sup>).

### 2.1.5 - Destilação

Sabe-se que o mosto fermentado ou vinho contém um grande número de produtos de distinta natureza: gasosos, líquidos e sólidos (VALSECHI<sup>54</sup>).

Dos produtos gasosos, sem dúvida, o anidrido carbônico é o principal, uma vez que o mesmo se forma em idêntica proporção ao álcool. Entretanto, como este gás é fracamente solúvel no vinho, a sua proporção, neste líquido, é mínima; a maior parte do CO<sub>2</sub> formado durante o processo fermentativo, desprende-se para a atmosfera (VALSECHI<sup>54</sup>).

Relativamente aos produtos líquidos, a água é o que aparece em maior proporção (85 a 95%). Em segundo lugar, encontramos o produto que constitui o objetivo desta indústria, isto é, o álcool etílico. Sua proporção, varia, entre 4 a 12%. Vêm, a seguir, os produtos secundários da fermentação e os originários das fermentações infecciosas ou parasitárias. Compõem este grupo, principalmente, o aldeído acético, os ácidos succínico, acético, láctico e butírico, os ésteres destes ácidos, a glicerina, os álcoois superiores como o propílico, o iso-propílico, o butílico, o iso-butílico, o amílico, o iso-amílico, etc.. Às vezes, aparece também o furfural, que é o aldeído piromúxico (VALSECHI<sup>54</sup>).

Ainda se encontra nos vinhos, as substâncias sólidas que tanto podem achar-se em solução (açúcares, materiais nitrogenados, etc.) como em suspensão (bagacilho, células de leveduras, de bactérias, etc.) (VALSECHI<sup>54</sup>).

O referido autor (VALSECHI<sup>54</sup>) cita ainda que pode-se dividir todos estes componentes do vinho em dois grupos gerais: substâncias voláteis e substâncias fixas, as quais possuem propriedades físicas e químicas diferentes, razão pela qual podem ser separadas e identificadas.

O princípio da destilação é conhecido há mais tempo que a própria descoberta do álcool. Diz-se que os egípcios conheciam os aparelhos destilatórios 40 séculos antes de

Cristo. Com o correr dos séculos os conhecimentos sobre destilação foram se acumulando e evoluindo, até assumir a importância da qual se reveste hoje em dia (LIMA<sup>30</sup>).

Os primeiros aparelhos de destilação razoavelmente desenvolvidos foram os alambiques simples para a produção de aguardentes, durante o século XVIII. O maior desenvolvimento dos aparelhos de destilação se verificou durante o século XIX, com a invenção das colunas de destilação e dos retificadores. Culminando com a criação dos retificadores contínuos, os métodos de destilação atingiram o máximo de aperfeiçoamento, possibilitando a obtenção do álcool retificado diretamente do vinho. O clímax da evolução foi alcançado com o advento das técnicas de desidratação do álcool (LIMA<sup>30</sup>).

Segundo o mesmo autor (LIMA<sup>30</sup>), há dois métodos de destilação: destilação simples ou periódica e destilação metódica ou sistemática.

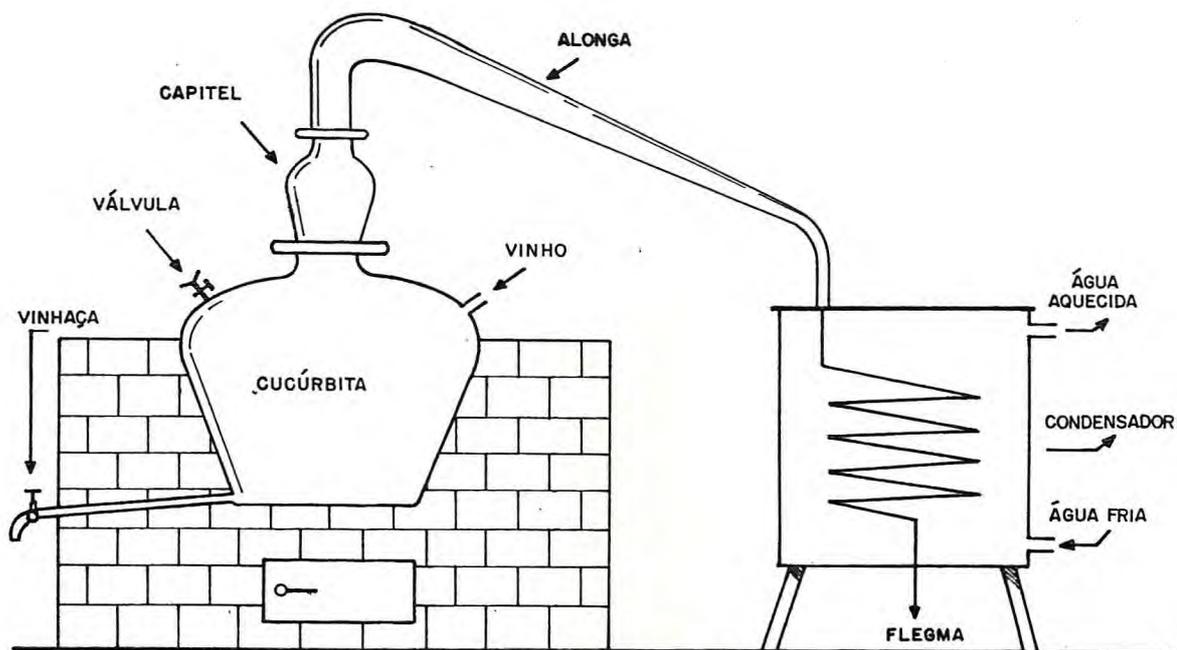
A destilação simples é utilizada nas destilarias de pequena capacidade, especialmente em engenhos de aguardente de cana. O produto obtido é um flegma impuro, cuja riqueza alcoólica pode variar de 45 a 55<sup>0</sup>GL (NOVAES et alii<sup>47</sup>; NOVAES et alii<sup>48</sup>).

De conformidade com o autor (Valsechi<sup>54</sup>), a destilação simples é sempre realizada em aparelhos que trabalham por cargas intermitentes, resultando de cada operação a aguardente que é o produto desejado e um resíduo denominado vinhaça, vinhoto, caxixi, garapão, etc.

Os aparelhos em que a destilação simples é realizada podem ser classificados em dois grupos:

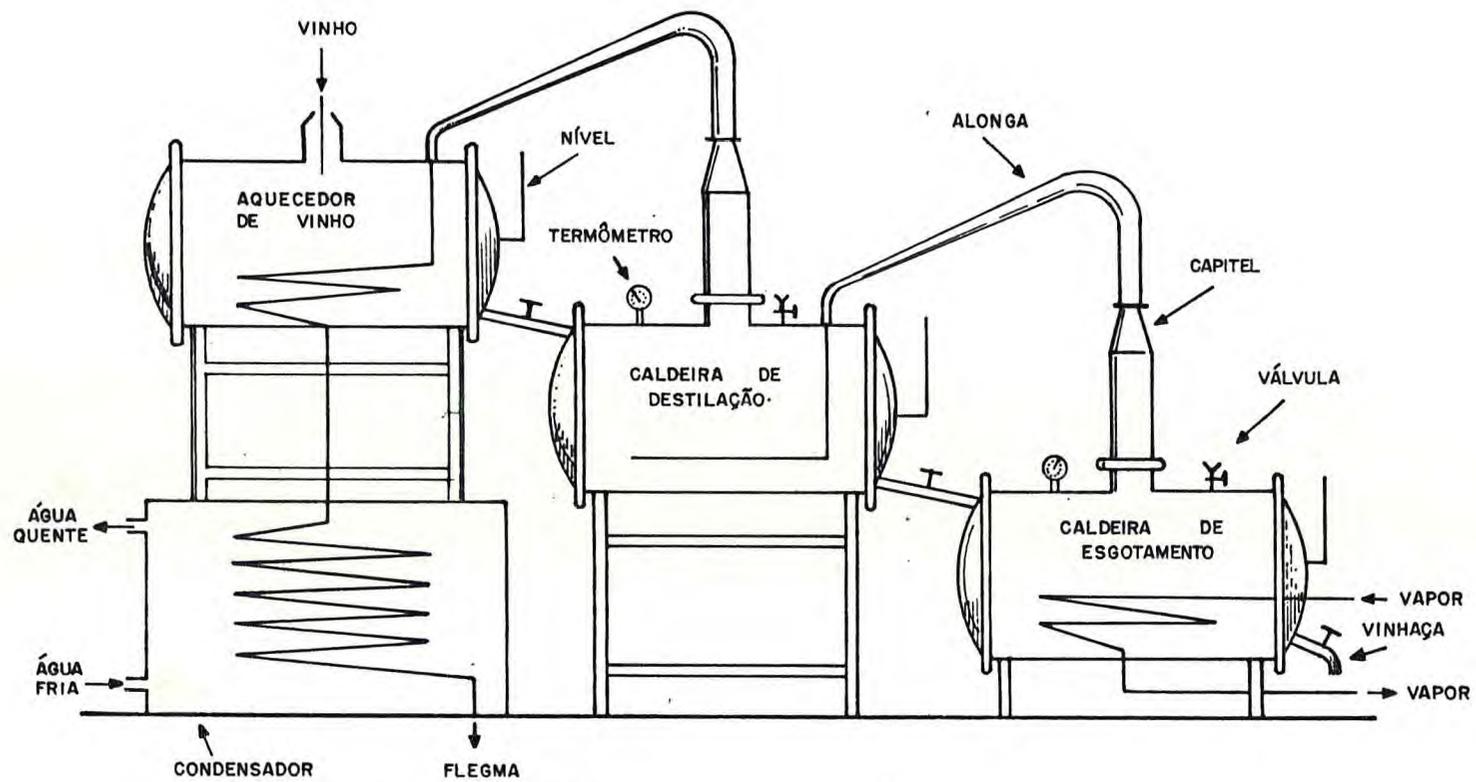
- a) Aparelho de destilação descontínua (alambique simples, FIGURA 1) e,
- b) Aparelho de destilação descontínua (alambique com caldeiras múltiplas, FIGURA 2).

Os aparelhos utilizados na indústria de aguardente são o alambique simples e o alambique de caldeiras múlti



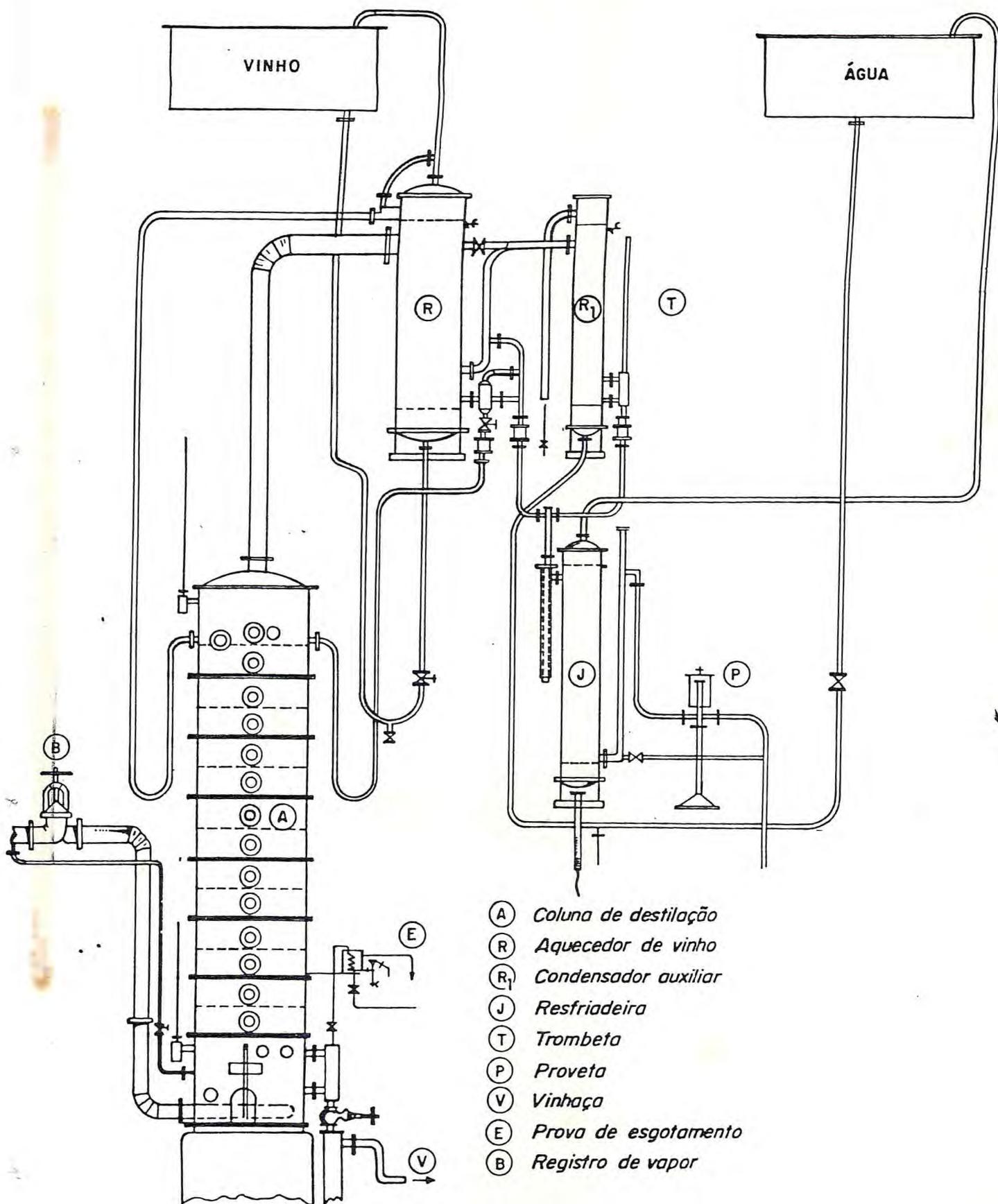
FONTE: (NOVAES et alii<sup>63</sup>)

FIGURA 1 - Aparelho de destilação descontínua (alambique simples).



FONTE: (NOVAES et alii<sup>63</sup>)

FIGURA 2 - Aparelho de destilação descontínua (alambique com caldeiras múltiplas).



FONTE: (NOVAES et alii<sup>63</sup>).

FIGURA 3 - Aparelho de destilação contínua.

plas, conhecidas na prática respectivamente por "cebolão", "alegria" ou "três corpos" (NOVAES et alii<sup>47</sup>; NOVAES et alii<sup>48</sup>).

Nos alambiques simples o primeiro destilado contém 56 a 60% de álcool em volume, decrescendo em seguida. Como a aguardente deve conter sempre um teor, em torno de 50% de álcool em volume, o controle da concentração do álcool deve ser feito com a mistura dos destilados, na caixa de recepção. Embora se considere finalizada a destilação quando a aguardente atingiu 50% de álcool em volume, o líquido da caldeira contém ainda uma certa quantidade de álcool que deve ser recuperada (LIMA<sup>30</sup>).

A destilação sistemática é o processo utilizado pelas destilarias de média e grande capacidade. Com ela, é possível obter-se flegmas de alto e baixo grau, de acordo com o tipo de aparelho empregado e com a finalidade a que se destina. Atualmente, justifica-se para este tipo de destilação somente o emprego das colunas de destilação contínua, conforme mostra a FIGURA 3 (NOVAES et alii<sup>47</sup>; NOVAES et alii<sup>48</sup>).

A destilação contínua constitui-se na parte mais importante da destilação metódica. Sua base mais simples reside nos alambiques múltiplos e sua fase intermediária nos alambiques retificadores. Com a destilação contínua foi possível aumentar consideravelmente o rendimento das destilarias, aumentando sobremaneira suas capacidades (LIMA<sup>30</sup>).

O princípio da destilação contínua é o da extração vapor líquido em contra corrente, feito em aparelhos conhecidos como colunas, construídas de um conjunto de bandejas superpostas, em segmentos de 2 ou mais bandejas conhecidos por gomos. Durante o seu funcionamento, o líquido desce continuamente na coluna em direção à base, enquanto o vapor usado para aquecimento sobe, arrastando o álcool para o topo. A vinhaça, resultante da destilação deve sair completamente esgotada ou no máximo com 0,5% de álcool (LIMA<sup>30</sup>).

## 2.2 - Envelhecimento

### 2.2.1 - Mudanças de Cor

Pela destilação do vinho são produzidas aguardentes incolores e, assim, estas se conservariam indefinidamente, sem haver envelhecimento propriamente dito, se fossem conservadas em recipientes de vidro com tampas esmerilhadas, bem cheios. No máximo poderia haver na massa em descanso uma série de inter-reações com os próprios componentes da aguardente, resultando, em consequência, uma relativa harmonização e melhora nas suas características de gosto e de aroma. É que neste caso não se passariam entre os componentes da aguardente os mesmos fenômenos de oxidação e de solubilização das matérias extrativas que se verificam no processo de envelhecimento verdadeiro, em vasilhame de madeira ou, em condições precárias, em recipientes de vidro, porém tampoados com rolhas de cortiça, não impermeabilizada (ALMEIDA<sup>07</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>; VALSECHI<sup>56</sup>).

Todas as aguardentes adquirem maior ou menor intensidade de cor pelo envelhecimento, pois conservando-as em recipientes próprios, de madeira, não parafinados, elas tornar-se-ão coloridas mais ou menos intensamente depois de certo tempo de envelhecimento, tendendo à cor ouro velho. Nestas condições a intensidade de coloração vai depender estritamente da natureza da madeira de que é feito o vasilhame e das condições de armazenamento (ALMEIDA<sup>07</sup>).

De conformidade com o citado autor (ALMEIDA<sup>07</sup>), a madeira mais recomendável para o envelhecimento das aguardentes é o carvalho, que não encontrou ainda substituto. As aguardentes conservadas nestes recipientes, pelo envelhecimento natural, adquirem uma cor característica e um aroma todo especial, muito suave.

Nos recipientes de vidro conseguem-se resultados

mais ou menos idênticos, porém menos intensos aos obtidos nos de madeira, quando o seu tamponamento não é feito com rolha de vidro e sim de cortiça. É que por ser esta muito rica em matérias extrativas e permeáveis ao ar, possibilitando as trocas gasosas e indispensáveis aos fenômenos inerentes ao envelhecimento se realizam com relativa facilidade e as matérias solúveis extraídas colorem a aguardente, que adquire então a cor de ouro velho característica (ALMEIDA<sup>07</sup>).

Fervendo-se as rolhas em várias águas, até que o cozimento aquoso não seja colorido, secando-as após resfriamento por imersão em álcool e parafinando-as antes do arrolhamento das garrafas, verifica-se que a cor da aguardente nelas conservada não se altera. Dá-se o mesmo quando se conservam as aguardentes em tonéis de madeira muito bem parafinados internamente e pintados externamente com cal à base de cola. O envelhecimento natural é então prejudicado em ambos os casos pela falta de oxigênio do ar, requerido nas reações de oxidação, e pela carência de matérias extraídas solubilizadas da madeira (ALMEIDA<sup>07</sup>).

Os autores (ALMEIDA<sup>07</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>; VALSECHI<sup>56</sup>) citam as seguintes e principais conclusões referente a cor:

- a) Pelo envelhecimento natural, as aguardentes adquirem certa coloração, desde que o vasilhame utilizado seja apropriado. A intensidade desta coloração é variável com o tempo de conservação e com a natureza desse mesmo vasilhame;
- b) A cor, por si só, não serve como critério seguro para julgamento da idade de uma aguardente;
- c) Resultados iguais ou mais intensos são conseguidos pela adição de extrato de madeira, rica de cor, ou de caramelo, na aguardente recém-destilada. No entanto este processo é considerado fraudulento.

Não é obrigatória a mudança de cor para caracteri

zar uma aguardente velha, pois, o comércio exige que determinadas aguardentes sejam incolores, como é o caso da grande maioria das aguardentes de frutas (ALMEIDA<sup>07</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>; VALSECHI<sup>56</sup>).

### 2.2.2 - Redução de Volume

Todos os fenômenos de envelhecimento das aguardentes são acompanhados pela diminuição de seu volume, que se dá de maneira lenta mas contínua. Naturalmente, que a maior ou menor rapidez desta diminuição de volume é função da natureza do vasilhame usado na conservação, da temperatura, do grau higrométrico, da ventilação do ambiente e de outros fatores de menor importância (ALMEIDA<sup>07</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>; VALSECHI<sup>56</sup>).

Se a conservação for feita em vasilhame de vidro, com rolha esmerilhada o volume manter-se-á indefinidamente inalterado, pois não há perdas por evaporação; caso o vasilhame seja de vidro, com rolha de cortiça, a diminuição do volume por evaporação se fará com maior ou menor intensidade de acordo com a porosidade da rolha, diâmetro do gargalo, temperatura e umidade do ambiente em que são conservados os recipientes (ALMEIDA<sup>07</sup>).

O mesmo autor (ALMEIDA<sup>07</sup>), acrescenta que nos recipientes de madeira, a diminuição do volume é mais regular, dependendo natural e logicamente de algumas causas que são comuns a todo vasilhame: porosidade do vasilhame; capacidade, forma, perfeição da construção e estado de conservação; temperatura, estado higrométrico e condições de ventilação.

A porosidade da madeira é uma condição indispensável para se conseguir bons resultados na operação de envelhecimento, pois é justamente por meio dela que se verifica a entrada do ar exterior para o interior do recipiente e a saída do líquido pelos poros da madeira (ALMEIDA<sup>07</sup>).

Quando todas as condições acima mencionadas se har

monizam de modo a facilitar a evaporação, a diminuição do volume da aguardente durante o envelhecimento será máxima. A recíproca também é verdadeira, sendo que neste caso as condições são impróprias ao envelhecimento, pois contrariam as oxidações. Cabe ao técnico equilibrar as condições de armazenamento para tirar delas o maior proveito possível (ALMEIDA<sup>07</sup>).

### 2.2.3 - Alteração do Grau Alcoólico

Durante o envelhecimento da aguardente, pela evaporação, a graduação alcoólica é profundamente afetada, visando para mais ou menos, segundo o estado higrométrico e a temperatura do local de armazenamento do vasilhame (ALMEIDA<sup>07</sup>).

Pela diminuição do volume, em consequência da evaporação da água, do álcool e dos não-álcoois, o grau alcoólico da aguardente em envelhecimento fica alterado. Como o álcool é que tem maior tendência a se vaporizar é óbvio que quase sempre o envelhecimento acarreta uma diminuição do grau alcoólico da aguardente (ALMEIDA<sup>07</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>; VALSECHI<sup>56</sup>).

A maior ou menor redução do grau alcoólico está diretamente subordinada às condições que determinam a redução maior ou menor do volume da aguardente. Controlando-se estas de maneira conveniente, regularizam-se aquelas de maneira satisfatória (ALMEIDA<sup>07</sup>).

A queda do volume e da graduação alcoólica de uma aguardente em envelhecimento, depende não só da natureza do produto em conservação, bem como do tipo de vasilhame usado e das condições de ambiência a que está sujeito, não se podendo, por isso, fixar números rígidos para especificar a intensidade da evaporação do álcool e da água ou de ambos (ALMEIDA<sup>07</sup>).

Não se pode dizer que uma pinga velha de ótima qualidade seja aquela que tem uma graduação alcoólica mínima.

Pelo contrário, todos os esforços do fabricante devem ser conduzidos de tal modo a evitar que o grau alcoólico caia abaixo de certo limite, que se pode fixar em torno de 40<sup>o</sup> GL. Ultrapassando este limite, pelo envelhecimento exagerado, a aguardente perde o sabor suave que adquiriu, aos poucos, durante longos anos. Isto seria uma perda irreparável pois o sabor constitui, sem dúvida, o caráter organoléptico de maior importância para a cotação comercial da bebida. Ao perder o que nós chamamos de "gosto redondo", a aguardente super-envelhecida se torna insípida ou passada, podendo chegar, em casos extremos, a se transformar numa solução aquosa colorida. Daí a razão de aconselharmos, para as aguardentes que vão ser submetidas ao envelhecimento, uma graduação alcoólica inicial de 55-60<sup>o</sup>GL. pois nestas condições, mesmo com um envelhecimento demorado, não se tornarão insípidas (ALMEIDA<sup>07</sup>).

#### 2.2.4 - Obtenção do Peso Específico

O peso específico é uma característica que informa acerca da proporção de resíduos ou substâncias solúveis contidas numa determinada aguardente (ALMEIDA<sup>07</sup>).

Pela ação combinada do álcool e da água, diversas matérias corantes e odorantes da madeira vão sendo dissolvidas, aos poucos, dando à aguardente cor e gosto característicos. No caso do carvalho é a *quercetina* a principal matéria corante responsável pela cor de ouro velho da aguardente envelhecida, enquanto que a *quercina* se incumbe de comunicar-lhe o aroma particular que faz o produto mais apreciado depois de algum tempo de conservação. Estas matérias dissolvidas formam o extrato e as cinzas das aguardentes e, conseqüentemente, aumentam o seu peso específico. Assim sendo, quanto maior o peso específico da aguardente, maior o extrato e menor a sua graduação alcoólica (ALMEIDA<sup>07</sup>). Esta substância, no entanto, não é descrita como composto defini

do na literatura especializada (CHAPMAN AND HALL<sup>29</sup>).

Como o peso específico é função da riqueza alcoólica da aguardente, quanto maior for a queda do grau alcoólico da aguardente em envelhecimento maior será a elevação do peso específico. Em outras palavras, à medida que a aguardente envelhece, o peso específico aumenta, porque, pela evaporação do álcool, ela vai cada vez mais se enriquecendo relativamente, de água e de extrato (ALMEIDA<sup>07</sup>).

O referido autor (ALMEIDA<sup>07</sup>), resume as transformações físicas das aguardentes durante o envelhecimento informando que: a cor aumenta com a idade de conservação enquanto que a graduação alcoólica diminui; a uma cor mais intensa corresponde um peso específico mais alto; a um mais alto peso específico corresponde uma menor riqueza alcoólica.

O peso específico da aguardente é inversamente proporcional à sua graduação alcoólica, mas diretamente proporcional ao extrato, uma vez que ele é o indicador da proporção de impurezas dissolvidas presentes na aguardente (ALMEIDA<sup>07</sup>).

As aguardentes que revelam alto peso específico ao lado de alta graduação alcoólica, não podem ser consideradas aguardentes velhas, mas podem ser admitidas como aguardentes artificialmente coloridas com o fim de mascarar a sua idade, tornando-se aparentemente velhas (ALMEIDA<sup>07</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>).

#### 2.2.5 - Formação de Extrato

Pelo aquecimento as aguardentes perdem seus produtos voláteis como os álcoois, os ácidos, os ésteres, etc., ficando as matérias fixas como resíduo que se designa com o nome de extrato (ALMEIDA<sup>07</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>; VALSECHI<sup>56</sup>).

Uma aguardente recentemente destilada acusa, por evaporação uma quantidade mínima de resíduo ou de extrato, e a medida que envelhece em condições normais, o teor em extrato

vai aumentando. Nestas condições, a maior ou menor riqueza do extrato está, naturalmente, em relação direta, embora não proporcional, com a intensidade da cor da aguardente. Assim sendo, os fatores que fazem variar a cor da aguardente são os mesmos que influem sobre o seu teor de extrato (ALMEIDA<sup>07</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>; VALSECHI<sup>56</sup>).

As aguardentes envelhecidas em recipientes de madeira, principalmente quando esta é rica em matérias extrativas, são sempre mais coloridas e dão mais extrato, que se fossem conservadas em vasilhame impermeabilizado internamente, ou de vidro com rolha esmerilhada (ALMEIDA<sup>07</sup>).

A proporção de extrato constitui um fator importante para distinguir os álcoois industriais das aguardentes envelhecidas, assim como serve, em certos casos, para indicar a adição de matérias estranhas, fixas, solúveis, com o fim de simular um envelhecimento natural (ALMEIDA<sup>07</sup>).

As aguardentes tratadas antes do envelhecimento com açúcar, extrato de carvalho, glicerina, etc., acusam sempre uma riqueza em extrato mais elevada que se não fossem assim tratadas (ALMEIDA<sup>07</sup>).

O extrato nos álcoois envelhecidos artificialmente é consideravelmente muito menor que nas aguardentes naturais (ALMEIDA<sup>07</sup>).

Acredita-se que pode ser considerada ótima, uma aguardente de cana normalmente envelhecida que acusar cerca de 4g/litro, de extrato, quando conservada em recipientes de madeira (ALMEIDA<sup>07</sup>).

#### 2.2.6 - Variação da Acidez

O conhecimento exato do teor de acidez de uma aguardente é de suma importância, constituindo mesmo um fator de qualidade, visto que pelo envelhecimento, os ácidos reagindo com os álcoois vão dar formação aos ésteres que originam

os aromas. A elevação da acidez pelo envelhecimento, ajuda a esterificação (ALMEIDA<sup>07</sup>).

O autor (VALSECHI<sup>56</sup>) considera que pelo menos teoricamente, a acidez tem condições para caminhar em dois sentidos, durante o envelhecimento: aumento da acidez, propiciado pela dissolução das matérias extrativas do vasilhame, especialmente ácidos tânicos, e pelas oxidações dos álcoois e dos aldeídos; e decréscimo de acidez, pela esterificação, isto é, pela combinação dos ácidos com os álcoois, dando ésteres. O prevalecimento de uma ou de outra tendência é consequência de fatores até hoje não esclarecidos.

Pelo envelhecimento natural, as aguardentes ficam com sua acidez elevada, desde que a sua conservação tenha sido feita em vasilhame de madeira ou tamponado com rolha porosa, rica de matérias extrativas (ALMEIDA<sup>07</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>).

As principais causas determinantes do aumento de acidez nas aguardentes envelhecidas são consequência: da maior ou menor dissolução do ácido tânico e matérias tanoides solúveis da madeira ou da rolha de cortiça; e da oxidação lenta do álcool pela ação do oxigênio do ar, neste caso, obviamente, há necessidade da porosidade do recipiente (ALMEIDA<sup>07</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>).

#### 2.2.7 - Formação de Ésteres

O aumento natural da acidez verificada pela prolongada conservação da aguardente é um fator que ajuda a esterificação, visto que o éster é originado da reação entre um álcool e um ácido. Daí a conclusão de que há aumento de ésteres durante a conservação, isto é, à medida que a acidez se eleva há uma elevação no teor em ésteres (ALMEIDA<sup>07</sup>).

O aroma todo especial, agradável, que as aguardentes adquirem pelo envelhecimento é devido, principalmente, à formação em seu seio, de ésteres, mais ou menos aromáticos, pois

estes é que constituem os principais componentes do "bouquet". Por este aspecto, ressalta-se a grande importância de um arejamento da aguardente, antes do envelhecimento. Quando esta prática é realizada, além de se expulsar da aguardente os maus aromas e sabores, desodorizando-a, introduz-se na sua massa, uma intensa quantidade de oxigênio que, facilitando a oxidação dos álcoois, facilita a formação de aldeídos e, depois, de ácidos que, por sua vez, combinando-se com os álcoois, originam ésteres (ALMEIDA<sup>07</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>; VALSECHI<sup>56</sup>).

A semelhança do que se dá com o vinho de uva, no envelhecimento das aguardentes, as matérias tânicas também exercem notável papel na formação do seu "bouquet". A matéria tânica sendo oxidada lentamente, forma compostos aromáticos de variável intensidade que adicionados aos ésteres vão dar o "bouquet", melhorando a qualidade comercial da aguardente. Tanto isso é verdade, que se conservarmos, as aguardentes em recipientes que dificultem ou impeçam tais fenômenos de envelhecimento, a aguardente nunca adquirirá as mesmas qualidades após o envelhecimento, que se fossem conservadas em vasilhame de carvalho (ALMEIDA<sup>07</sup>).

#### 2.2.8 - Teor de Álcoois Superiores

A presença dos álcoois superiores nas aguardentes é fato absolutamente normal e sua proporção, por via de regra, é elevada, ao contrário do que se dá nos álcoois industriais bem retificados (ALMEIDA<sup>07</sup>).

Por ser a aguardente fabricada em alambique, quase sempre sem retificadores e, conseqüentemente, sem separação do óleo fúsel, a sua riqueza em álcoois superiores é muito elevada. Parece mesmo ser um fator de qualidade, a riqueza das aguardentes em álcoois superiores. Poder-se-ia reduzir o teor de álcoois superiores, separando-se os produtos de cabeça e de cauda, notadamente estes últimos, pois os álcoois

começam a passar quando o alcoômetro marca 45 a 50° G.L. (ALMEIDA<sup>07</sup>).

Grandes quantidades de óleo fúsel diminuem o valor comercial e a qualidade das aguardentes. Nesta classe de produtos figuram os álcoois superiores ou de peso molecular elevado como o amílico ativo, e o isoamílico, seguidos pelos álcoois propílico normal e o isobutílico. Em quantidades menores se encontram também presentes os álcoois iso-propílico, butílico normal e o amílico normal. Os álcoois hexílico e o octílico estão presentes em mínimas quantidades. Citam-se, ainda o glicol isobutileno e a glicerina (NEVES<sup>46</sup>; SOUZA & LISTÓ<sup>51</sup>; VALSECHI<sup>56</sup>).

A determinação qualitativa e quantitativa dos álcoois superiores permitiu verificar que as aguardentes de cana, consideradas de boa qualidade, apresentam somente os álcoois propílico, isobutílico e isoamílico. As amostras de qualidade inferior apresentaram sempre um teor elevado de n-propanol; em muitas foi constatada a presença de n-butanol e, em algumas, foi identificado 2-butanol e, provavelmente, 2-metil-2-butanol (ALMEIDA & BARRETO<sup>08</sup>).

Os álcoois superiores, normalmente devem acompanhar, proporcionalmente, os ésteres numa aguardente de boa qualidade, bem envelhecida, onde a relação álcool superior/éster não deve se afastar muito da unidade, estando entre 1 e 2. Entretanto, há tipos muito bons de aguardentes, principalmente de uva, que podem chegar e mesmo passar de 3 (ALMEIDA<sup>07</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>; SOUZA & LISTÓ<sup>51</sup>).

Admite-se como de qualidade inferior, a aguardente que revelar grande predominância de ésteres em relação ao teor em álcoois superiores, podendo-se concluir também pela adição de essências onde predominam os ésteres com o fim de mascarar o envelhecimento e melhorar o aroma da aguardente. Neste caso a relação álcool superior/éster é sempre inferior à unidade (ALMEIDA<sup>07</sup>; SOUZA & LISTÓ<sup>51</sup>).

Quando a aguardente acusar maior riqueza em álcoois superiores que em ésteres, quase sempre ela resulta de má

preparação, em consequência de um mosto mal preparado, fermentações anormais ou contaminadas ou devido à hidrólise dos ésteres etc. (ALMEIDA<sup>07</sup>).

O mesmo autor (ALMEIDA<sup>07</sup>), admite que a soma álcoois superiores/ésteres, numa aguardente de vinho (conhaque) deve oscilar entre 250 e 350mg/l, na qual os álcoois superiores raramente aparecem numa proporção menor que 100 mg/l. Quando muito próximo deste limite mínimo, porém menor que ele, conclui-se pela pouca idade ou pela qualidade inferior da aguardente examinada.

Os álcoois superiores não se alteram muito com a idade, crescendo a sua proporção mais por via indireta, em consequência da diminuição do grau alcoólico da aguardente durante a sua conservação (ALMEIDA<sup>07</sup>).

Nas aguardentes, ao contrário do que se nota nos álcoois industriais, a proporção de álcoois superiores é, relativamente, elevada. Numa boa aguardente envelhecida, a relação álcoois superiores para ésteres deve ser aproximada da unidade. Quando o número que expressa essa relação se distancia muito deste valor é quase certo tratar-se de um produto de má qualidade (VALSECHI<sup>54</sup>).

Com o envelhecimento, essa proporção altera-se pouco, isto acontece em consequência da mudança do grau alcoólico da aguardente e da formação de ésteres (ALMEIDA<sup>07</sup>; VALSECHI<sup>56</sup>).

#### 2.2.9 - Formação de Aldeídos

O aparecimento do aldeído acético pode ser explicado pela oxidação do álcool, pela influência do oxigênio do ar ou pela ação direta de algumas enzimas oxidantes oriundas da própria levedura. De modo geral, são os aldeídos e os ésteres que emprestam ao mosto em fermentação seu cheiro característico, enquanto que aos álcoois, deve-se a maior

responsabilidade pelo sabor (VASECHI<sup>54</sup>).

Durante o processo de envelhecimento de bebidas fortemente alcoólicas, os aldeídos reagem com álcool etílico formando acetais, suavizando, dessa maneira, o odor pungente dos aldeídos (ALMEIDA & BARRETO<sup>08</sup>).

A proporção de aldeídos cresce durante o envelhecimento das aguardentes, embora este aumento não obedeça qualquer proporcionalidade com a idade da mesma (ALMEIDA<sup>07</sup>; VASECHI<sup>54</sup>).

Como no caso dos álcoois superiores, os álcoois industriais bem retificados são mais pobres em aldeídos, ao contrário daqueles ricos de produtos de cabeça (ALMEIDA<sup>07</sup>).

Tanto os aldeídos, como os ácidos, podem apresentar duas tendências para as aguardentes em envelhecimento: uma de aumento consequente da oxidação dos álcoois e outra de decréscimo pela sua própria oxidação, que os transforma em ácidos (VASECHI<sup>56</sup>).

#### 2.2.10 - Formação de Furfural

O furfural ou aldeído piromúxico não se encontra em todas as aguardentes novas. A idade, pouca ou nenhuma influência tem sobre a sua quantidade numa aguardente, a qual varia extraordinariamente com o modo de tratamento do vinho a ser destilado. Vinhos turbinados ou filtrados antes da destilação dão sempre aguardentes mais pobres em furfural comparativamente ao mesmo vinho destilado sem este tratamento (ALMEIDA<sup>07</sup>; VASECHI<sup>54</sup>; VASECHI<sup>56</sup>).

Nas aguardentes armazenadas, o furfural pode ter sua origem na ação dos ácidos sobre as pentoses ou seus polímeros, que são assim inteiramente hidrolisados, podendo provir, por consequência, pelo menos em parte, da madeira dos recipientes usados na conservação das aguardentes. Pode provir tanto de triptofano como das pentoses. Grande parte do

furfural tem origem na intensa hidrólise dos polímeros da pentose e sua subsequente oxidação (ALMEIDA<sup>07</sup>; NEVES<sup>46</sup>).

### 2.3 - Acondicionamento da Aguardente

Nem todas as madeiras se prestam para esse mister, sendo ainda o carvalho a que oferece as melhores condições de porosidade, desde que seja convenientemente escolhida e de espécie apropriada, pois também nem todo o carvalho se presta para tal fim (ALMEIDA<sup>07</sup>).

Em seu trabalho, o autor (ALMEIDA<sup>07</sup>) não cita qual o tipo de carvalho recomendado para o envelhecimento de bebidas alcoólicas.

Escolhida a madeira, ela precisa ser selecionada, aproveitando-se apenas as tábuas mais perfeitas, sem furos, brocas ou rachaduras, de textura compacta e bem grossa, condições essas bem diferentes das exigidas para a construção de vasilhame destinado ao transporte. Naturalmente quanto mais fina e porosa forem as aduelas, mais ativo será o fenômeno físico da evaporação do álcool e da água e das trocas gasosas (ALMEIDA<sup>07</sup>).

O recipiente, dada as condições do líquido em envelhecimento, precisa ser muito bem construído, com muito maior número de aros externos de ferro e mantido muito bem conservado. Caso contrário, a ação desidratante do álcool pode provocar o ressecamento das aduelas, ocasionando evaporação excessiva e até mesmo vasamento pelas fendas que se formam (ALMEIDA<sup>07</sup>).

Quando os barris forem novos, precisam ser tratados convenientemente antes de colocar o produto a conservar, pois a madeira nova cede à aguardente produtos extrativos, os mais variados, dentre os quais predominam o tanino e matérias afins, bem como substâncias sápidas diversas. Estas substâncias, quando em excesso, conferem sabor estranho e

grande quantidade de extrato ao produto, depreciando-o. O melhor tratamento preliminar dos barris consiste em passar vapor internamente sob pressão ou lavar repetidas vezes com água fervendo, até que o condensado ou as águas de lavagem não saiam coloridas e não tenham gosto adstringente. Dá ótimos resultados também, o emprego de água quente acidulada com 5 a 10% de ácido sulfúrico que é deixada no barril durante 24 horas. Escoada, lava-se o recipiente várias vezes com água quente e depois com água fria (ALMEIDA<sup>07</sup>).

No vasilhame de pequena capacidade, o envelhecimento é muito mais rápido que no de grande capacidade, pois o primeiro oferece relativamente maior superfície de exposição ao ar. Assim sendo, quanto menor for o volume do vasilhame mais ativa será a oxidação. É por isso que se dá preferência, no envelhecimento das aguardentes finas, como os conhaques, aos barris de madeira de capacidade variando de 100 a 500 litros, mantidos separadamente uns dos outros, dentro de depósito, cujo piso deve estar ao nível do solo (ALMEIDA<sup>07</sup>).

O local ou depósito para o armazenamento dos recipientes que contém a aguardente para envelhecer, não deve ser muito seco e ventilado, mas apresentar uma temperatura e um estado higrométrico favoráveis ao envelhecimento, sem facilitar o desenvolvimento de bolores, e, ademais, permitir que a ventilação seja controlável (ALMEIDA<sup>07</sup>).

#### 2.4 - Constituintes químicos da madeira de bálsamo Myroxylon balsamum L. Harms

MADRUGA<sup>38</sup>, pesquisando a madeira de bálsamo *Myroxylon balsamum* L. Harms, conseguiu identificar seus constituintes químicos, os quais se compõem de flavanona, isoflavanona, isoflavona, pterocarpano, cumestano, benzofurano e sitosterol, conforme se verifica pela TABELA 4.

TABELA 4 - Constituintes químicos de balsamo, *Myroxylon balsamum* L.Harms.

Substância	mg/kg (no alburno)
7-hidroxi-4'-metoxiisoflavanona (MB-6)	508,0
7,3'-dihidroxi-4'-metoxiisoflavanona (MB-9)	412,0
7-hidroxi-4'-metoxiisoflavona (MB-8)	502,0
7,3'-dihidroxi-4'-metoxiisoflavona (MB-10)	96,0
7,3'-dihidroxi-8,4'-dimetoxiisoflavona (MB-5)	60,0
7-hidroxi-4'-metoxipterocarpano (MB-4)	38,0
7-hidroxi-11,12-dimetoxicumestano (MB-7)	2,4
2-(2',4'-dihidroxifenil)-5,6-dimetoxibenzofurano (MB-1)	15,8
B-sitosterol (MB-3)	00,8
Substância não identificada (MB-2)	188,0
7,4'-dihidroxiiflavanona (MB-11)	13,6

FONTE: (MADRUGA<sup>38</sup>).

### 3 - MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 - Fabricação dos Tonéis de Envelhecimento

##### 3.1.1 - Procedência e Identificação da Madeira

A madeira empregada no presente trabalho foi extraída da árvore de bálsamo, *Myroxylon balsamum* L. Harms, leguminosa da subfamília Faboideae, tribu Sophoreae, de acordo com a identificação de (BRAGA<sup>18</sup>).

Esta espécie ocorre nas matas das serras do Brasil. No Ceará foi assinalada nos vales superiores das serras frescas de Guaramiranga e Maranguape, com presença no Vale de Pirapora (DUCKE<sup>34</sup>).

Afrânio Gomes Fernandes, apud (MADRUGA<sup>38</sup>) registrou sua presença nas serras de Ibiapaba, da Meruoca e de São Pedro, no estado do Ceará.

O referido material foi coletado no município de Guaramiranga, Ceará e transportado para as dependências do engarrafamento da firma A. Targino & Filhos Ltda, no bairro de Maraponga em Fortaleza Ceará, onde se processou a confecção dos tonéis.

##### 3.1.2 - Preparação dos Tonéis

Do caule/lenho da madeira foram retiradas tábuas sem furos, brocas ou rachaduras, de textura compacta e bem gros

sa, para a fabricação dos tonéis.

Foram confeccionados 12 tonéis, com capacidade individual de 200 litros, com aduelas medindo 1,5cm de espessura e 5cm de largura, presos entre si por 5 aros de ferro.

Depois de confeccionados, deu-se um tratamento com jatos de vapor, por um período de 15 min, no interior de cada tonel, seguindo-se de uma lavagem interna com água quente, segundo as recomendações de (ALMEIDA<sup>07</sup>).

Em seguida, dispôs-se os tonéis, horizontalmente, sobre cavaletes apropriados, localizados sob um galpão arejado, onde foram identificados com uma numeração de 01 a 12.

### 3.1.3 - Análise da Madeira

#### 3.1.3.1 - Óleos Essenciais

Para esta pesquisa retirou-se partes do caule/lenho da madeira utilizada e conduziu-se para o laboratório do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará. Em seguida, triturou-se 12 kg do referido material, em moinho apropriado, e extraiu-se seu óleo essencial através de um extrator acoplado a um gerador de vapor adaptado (CRAVEIRO et alii<sup>24</sup>).

O óleo obtido foi filtrado sobre sulfato de sódio anidro e seu volume medido em proveta calculando-se em seguida o rendimento sobre matéria seca.

A identificação dos constituintes do óleo foi feita por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa, utilizando-se um cromatógrafo gás-líquido Finnigan mod. 3.300, com as seguintes condições: coluna capilar (30 m x 0,25mm); injetor capilar tipo Grob; temperatura programada de 50 a 250°C na razão de 4°C por min; Hélio foi usado, como gás de arraste com um fluxo de 30ml por min.

Os espectros de massa foram registrados automaticamente a 70 eV, usando-se sistema de processamento de dados, com varredura de 1 espectro a cada 2 seg, na faixa de 34-400 U.M.A., empregando-se o símbolo m/z, conforme recomendação da IUPAC.

Complementou-se o estudo do óleo com a determinação do espectro de ressonância magnética nuclear de proton em espectrômetro marca VARIAN, modelo EM-360 (60 MHz) usando-se  $\text{CCl}_4$  como solvente e tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. Mediu-se o deslocamento químico em unidades delta e as constantes de acoplamento em (Hz) Hertz.

### 3.1.3.2 - Pesquisa de Outros Constituintes Químicos da Madeira

A torta resultante da extração dos óleos essenciais foi seca e então submetida a lavagem com etanol para separar o extrato hidroalcoólico.

#### 3.1.3.2.1 - Teste para Fenóis e Taninos

Adicionou-se 4ml do extrato hidroalcoólico, em um tubo de ensaio e juntou-se ao mesmo 3 gotas de solução alcoólica de  $\text{FeCl}_3$  (3%). Agitou-se bem e verificou-se a formação de um precipitado e a sua coloração. Uma coloração variável entre o azul e o vermelho é indicativo da presença de Fenóis quando o teste for negativo; um precipitado escuro de tonalidade azul indica a presença de Taninos pirogálicos (taninos hidrolisáveis) e verde, a presença de Taninos flobafênicos (taninos condensados ou catêquicos).

#### 3.1.3.2.2 - Teste para Antocianinas, Antocianidinas e Flavonoides

Tomou-se 3 tubos de ensaio e adicionou-se a cada um deles 4ml de extrato hidroalcoólico. Acidulou-se com HCl um deles até pH 3, alcalinizou-se com NaOH outro até pH 8,5 e o terceiro até pH 11,0. Verificou-se a cor dos tubos. Quando a coloração se apresenta vermelha, no tubo acidulado a pH 3, lilás, no tubo alcalinizado a pH 8,5 e azul-púrpura, no tubo alcalinizado a pH 11, indica a presença de Antocianinas e Antocianidinas; quando a coloração se apresenta amarela, no tubo alcalinizado a pH 11, indica a presença de Flavonas, Flavonóis e Xantonas; quando a coloração se apresenta vermelha, no tubo acidulado a pH 3 e vermelho-púrpura, no tubo alcalinizado a pH 11, indica a presença de Chalconas e Auronas; quando a coloração se apresenta vermelho-laranja, no tubo alcalinizado a pH 11, indica a presença de Flavonóis.

A presença de um constituinte pode mascarar a cor indicativa da presença de outro.

### 3.1.3.2.3 - Teste para Leucoantocianidinas, Catequinas e Flavononas

Tomou-se 2 tubos e adicionou-se a cada um deles, 4 ml do extrato hidroalcoólico. Acidulou-se um deles, por adição de HCl até pH 1 e alcalinizou-se a outro com NaOH até pH 11. Em seguida aqueceu-se os referidos tubos, cuidadosamente, com o auxílio de uma lâmpada a álcool, durante 3 min. Quando a coloração se apresenta vermelha, no tubo acidulado a pH 1, indica a presença de Leucoantocianidinas; quando a coloração se apresenta pardo-amarelada, no tubo acidulado a pH 1, indica a presença de Catequinas (antanos catéquicos); quando a coloração se apresenta vermelho-laranja, no tubo alcalinizado a pH 11, indica a presença de Flavononas.

A presença de um constituinte pode mascarar a cor indicativa de outro.

#### 3.1.3.2.4 - Teste para Confirmação de Catequinas

Umedeceu-se bem a madeira de um palito de fósforo no extrato hidroalcoólico. Fez-se evaporar o solvente e reu medeceu-se uma face do palito com HCl concentrado, com o auxílio de um bastão de vidro. Aqueceu-se o palito por 3 min ao calor de uma chama de álcool, tendo-se o cuidado de não deixá-lo tostar. Observou-se se houve aparecimenro de coloração no lado acidulado do palito. Quando o lado acidulado do palito se apresenta com coloração vermelha ou pardo-avermelhada, confirma a presença de Catequinas.

#### 3.1.3.2.5 - Teste para Flavonois, Flavanonas, Flavanonois e Xantonas

Adicionou-se 4ml do extrato hidroalcoólico em um tubo de ensaio e juntou-se ao mesmo uma ponta de espátula de magnésio granulado e 0,5ml de HCl concentrado. Ao final da efervescência observou-se se houve alteração de cor. O aparecimento ou intensificação de cor vermelha indica a presença de Flavonois, Flavanonas, Flavanonois e/ou Xantonas, livres ou seus heterósides.

#### 3.1.3.2.6 - Teste para Ácidos Orgânicos Fixos Livres

Adicionou-se 10ml do extrato hidroalcoólico a um bequer previamente tarado, e levou-se ao banho-maria até a secura. Em seguida adicionou-se 0,5ml de etanol ao mesmo, misturou-se bem e juntou-se 1ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado. Tornou-se a misturar, aqueceu-se e filtrou-se. Manteve-se o recipiente com o filtrado em banho-maria até secar e não haver mais indícios de vapores de amônia. Deixou-se o bequer seco

na estufa a  $100-105^{\circ}\text{C}$  durante 10 min e redissolveu-se em água. Transferiu-se a solução para dois pequenos frascos, adicionou-se a um deles 1ml de NaOH N e os frascos foram fechados rapidamente, de modo a deixar suspensa na tampa uma pequena tira de papel umedecida com reagente Nesler. Em seguida observou-se se houve desenvolvimento de cor no papel reagente. Uma coloração marron no papel reagente do frasco contendo NaOH indica a presença de ácidos fixos no extrato.

#### 3.1.3.2.7 - Teste para Alcaloides

Concentrou-se 300 ml do extrato hidroalcoólico, em banho-maria, até a metade de seu volume, levou-se o pH a 4,0 e filtrou-se.

Em seguida tomou-se 1/3 da amostra, juntou-se  $\text{NH}_4\text{OH}$  até pH 11,0 e extraiu-se as bases orgânicas com 3 porções sucessivas de 30, 20, e 10 ml da mistura éter-clorofórmio (3 + 1), em um funil de separação.

Retirou-se a solução éter-clorofórmio e tratou-se com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro para eliminar o excesso de água. Separou-se o filtrado em duas porções. Tomou-se uma das porções e extraiu-se as bases orgânicas com 3 pequenas porções sucessivas de HCl diluído (0,1 N). Rejeitou-se a solução éter-clorofórmio e repartiu-se a solução aquosa ácida obtida, em 3 tubos de ensaio. Adicionou-se a cada tubo, respectivamente, 3 gotas dos reagentes de precipitação de alcaloides, Hager, Mayer e Dragendorff. Quando se forma um precipitado floculoso, pesado em pelo menos dois tubos, indica a presença de Alcaloides.

#### 3.1.3.2.8 - Determinação de Extrativos

Adicionou-se 5ml do extrato hidroalcoólico em uma

placa de petri, previamente tarada, concentrou-se até a secura em estufa a  $105^{\circ}\text{C}$ . Pesou-se e calculou-se o rendimento de extrativos, em relação ao peso da amostra da madeira seca.

### 3.2 - Aguardente de Cana

#### 3.2.1 - Procedência e Característica

A aguardente de cana utilizada no presente trabalho foi produzida pela firma A. Targino & Filhos Ltda, estabelecida no Sítio Colégio, município de Aquirás, Ceará, de conformidade com o fluxograma apresentado na FIGURA 4, e transportado para as dependências do engarrafamento da citada firma, no bairro Maraponga em Fortaleza Ceará, em tanques de ferro.

A aguardente foi recebida em um tanque de alvenaria, revestido de azulejo, de onde retirou-se 5 litros para análises físico-químicas.

#### 3.2.2 - Armazenamento

Cada um dos 12 tonéis de madeira de bálamo foi enchido com 200 litros de aguardente de cana e armazenados no local acima mencionado. Decorridos 30 dias, retirou-se toda a aguardente contida no tonel nº 01 e determinou-se o volume de perda em litros ocorrido no período, sendo o líquido então devolvido ao tonel. Idêntico procedimento adotou-se para os demais tonéis, em intervalos regulares de 30 dias, até o final do período experimental. Ao final dos 12 meses de envelhecimento verificou-se o volume de aguardente em cada tonel, e por comparação com o volume inicial, calculou-se a perda ocorrida em cada tonel.

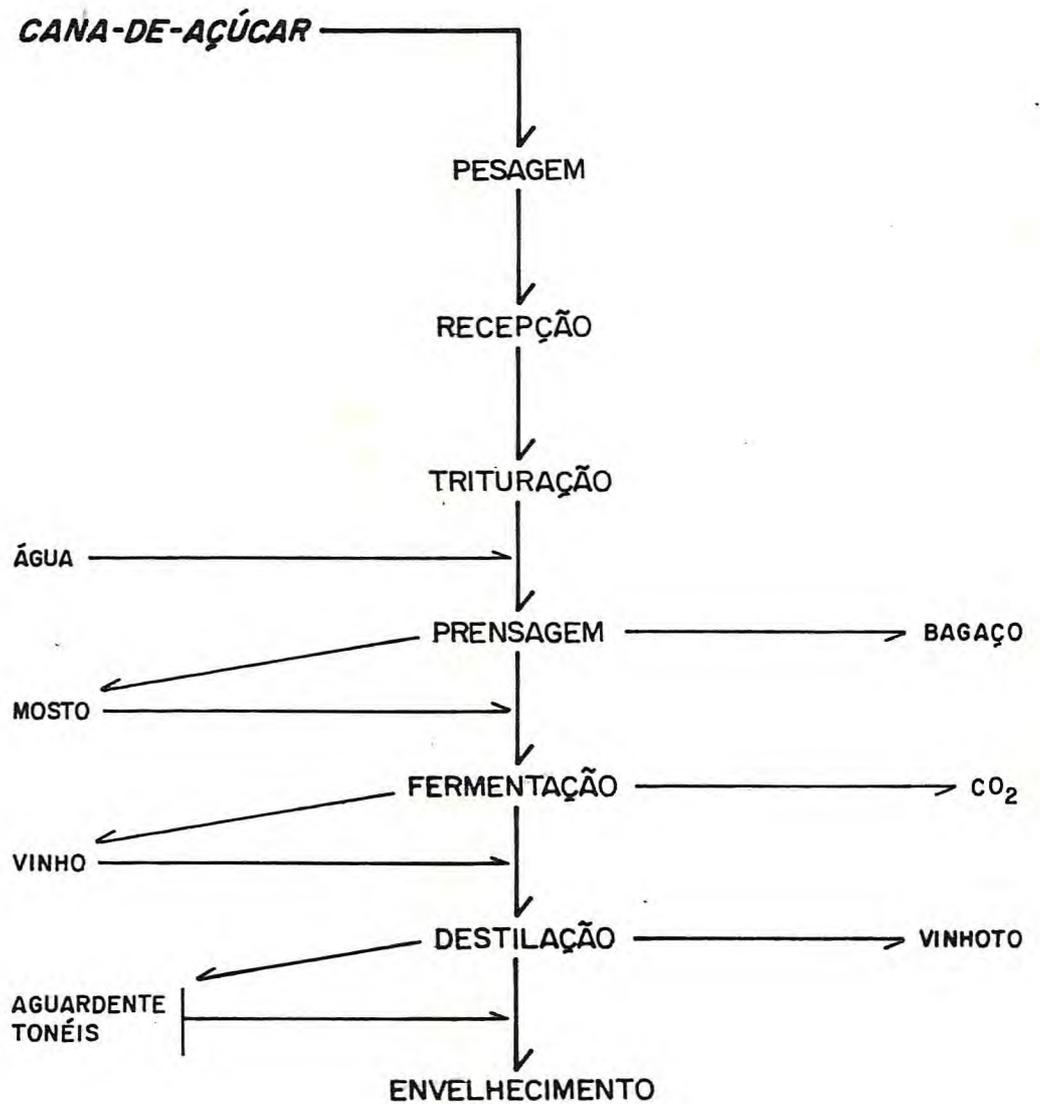


FIGURA 4 - Fluxograma das operações seguidas para obtenção de aguardente de cana.

Para efeito de acompanhamento das alterações sofridas pela aguardente de cana, selecionou-se o tonel de nº 01, e a cada intervalo de 30 dias, analisou-se a aguardente do mesmo, adotando-se os seguintes métodos analíticos, que foram os mesmos utilizados na análise da amostra com zero dias de estocagem.

### 3.3 - Análises Físico-Químicas das Aguardentes

O preparo das amostras, bem como as determinações de densidade, extrato seco, grau alcoólico real, acidez total, acidez fixa, acidez volátil, cobre, álcool superior, furfural, aldeídos, ésteres e soma dos componentes secundários, foram feitas de acordo com os métodos de análises para bebidas alcoólicas empregados pelo Ministério da Agricultura (BRASIL<sup>19</sup>), descrita a seguir:

#### 3.3.1 - Densidade à 20°C

Tarou-se a balança de Westphal-Mohr com água recém destilada à 20°C. Retirou-se a água da proveta, substituiu-se pelo produto em análise, à temperatura de 20°C. Restabeleceu-se o equilíbrio da balança com os pesos. Fez-se a leitura dos pesos, que correspondeu a densidade da amostra à 20°C.

#### 3.3.2 - Extrato Seco à 100°C

Pipetou-se 25 ml da amostra em cápsula previamente seca em estufa à 110°C, resfriada no dessecador e tarada. Evaporou-se lentamente em banho-maria à 100°C, durante 3 horas. Colocou-se na estufa à 100°C, por meia hora. Resfriou-se

no dessecador e pesou-se. Repetiu-se as operações na estufa e dessecador, até peso constante.

Para o cálculo aplicou-se a fórmula:

$$\text{Extrato seco (g/l)} = 40 \times (a - b) ,$$

onde:

a = peso da cápsula com extrato

b = peso da cápsula

### 3.3.3 - Grau Alcoólico Real

Mediu-se 200 ml da amostra em balão volumétrico, anotou-se sua temperatura, transferiu-se para o balão destilatório e colocou-se bolinhas de vidro. Lavou-se o balão volumétrico 4 vezes com 5 ml de água destilada de cada vez e juntou-se ao balão destilatório. Conectou-se ao condensador, mergulhando-o até o fundo do balão volumétrico de 200ml, anteriormente empregado, contendo 10 ml de água destilada. Recolheu-se cerca de 3/4 do volume inicial. Resfriou-se este balão mergulhando-o em água e gelo.

Completo-se o volume para 200 ml com água destilada à mesma temperatura inicial. Agitou-se, resfriou-se à temperatura de 20°C e transferiu-se o destilado para uma proveta, introduziu-se um alcoômetro, segundo o sistema Gay-Lussac, aferido à 20°C e fez-se a leitura do grau alcoólico real em graus Gay-Lussac.

### 3.3.4 - Preparação da Amostra à 50°GL

Determinou-se o grau alcoólico real (GR) da amostra

TABELA 5 - Mililitros de álcool a 90° que se deve adicionar a 100ml de um álcool de 30 a 49,9° para dar a graduação de 50°.

Gradua ção Ál coólica	ml de ál cool a 90°	Volume da Mis tura	Gradua ção Ál coólica	ml de ál cool a 90°	Volume da Mis tura	Gradua ção Ál coólica	ml de ál cool a 90°	Volume da Mis tura	Gradua ção Ál coólica	ml de ál cool a 90°	Volume da Mis tura
30,0	47,5	145,7	35,0	35,0	134,5	40,0	24,1	123,3	45,0	12,1	111,8
1	47,5	145,7	1	35,7	134,5	1	23,9	123,1	1	11,9	111,8
2	47,3	145,5	2	35,5	134,3	2	23,7	122,9	2	11,7	111,4
3	47,1	145,3	3	35,3	134,1	3	23,5	122,7	3	11,4	111,1
4	46,8	145,0	4	35,0	133,8	4	23,3	122,5	4	11,1	110,8
5	46,6	144,8	5	34,8	133,6	5	23,0	122,3	5	10,9	110,6
6	46,4	144,6	6	34,5	133,4	6	22,8	122,1	6	10,7	110,4
7	46,2	144,4	7	34,3	133,2	7	22,5	121,8	7	10,4	110,1
8	45,9	144,2	8	34,0	132,9	8	22,2	121,5	8	10,1	109,8
9	45,6	143,9	9	33,8	132,7	9	22,0	121,3	9	9,9	109,6
31,0	45,4	143,7	36,0	33,6	132,5	41,0	21,8	121,1	46,0	9,7	109,4
1	45,2	143,5	1	33,4	132,3	1	21,5	120,8	1	9,4	109,1
2	45,0	143,3	2	33,1	132,0	2	21,3	120,6	2	9,1	108,8
3	44,7	143,0	3	32,9	131,8	3	21,0	120,5	3	8,9	108,6

TABELA 5 - (Continuação).

Gradua ção Al coólica	ml de ál coól a 90°	Volume da Mis tura	Gradua ção Al coólica	ml de ál coól a 90°	Volume da Mis tura	Gradua ção Al coólica	ml de ál coól a 90°	Volume da Mis tura	Gradua ção Al coólica	ml de ál coól a 90°	Volume da Mis tura
4	44,5	142,8	4	32,7	131,6	4	20,7	120,1	4	3,7	108,4
5	44,3	142,6	5	32,4	131,4	5	20,5	119,9	5	3,5	108,2
6	44,0	142,3	6	32,2	131,2	6	20,3	119,7	6	3,2	107,9
7	43,8	142,1	7	32,0	131,0	7	20,0	119,4	7	7,9	107,7
8	43,6	141,9	8	31,7	130,7	8	19,8	119,2	8	7,7	107,5
9	43,4	141,7	9	31,5	130,5	9	19,5	118,9	9	7,5	107,3
32,0	43,1	141,5	37,0	31,3	130,3	42,0	19,3	118,7	47,0	7,3	107,1
1	42,9	141,2	1	31,0	130,0	1	19,0	118,4	1	7,1	106,9
2	42,7	141,0	2	30,7	129,8	2	18,7	118,2	2	6,8	106,6
3	42,5	140,8	3	30,5	129,6	3	13,5	118,0	3	6,6	106,4
4	42,2	140,6	4	30,3	129,4	4	18,3	117,8	4	6,4	106,2
5	42,0	140,4	5	30,0	129,1	5	13,1	117,6	5	6,1	105,9
6	41,7	140,2	6	29,8	128,9	6	17,9	117,4	6	5,9	105,7
7	41,5	140,0	7	29,5	128,6	7	17,7	117,2	7	5,7	105,5
8	41,2	139,8	8	29,3	128,4	8	17,4	116,9	8	5,4	105,2
9	40,9	139,5	9	29,1	128,2	9	17,2	116,7	9	5,1	104,9

TABELA 5 - (Continuação).

Gradua ção Al coólica	ml de $\bar{a}l$ cool a 90°	Volume da Mis tura	Gradua ção Al coólica	ml de $\bar{a}l$ cool a 90°	Volume da Mis tura	Gradua ção Al coólica	ml de $\bar{a}l$ cool a 90°	Volume da Mis tura	Gradua ção Al coólica	ml de $\bar{a}l$ cool a 90°	Volume da Mis tura
33,0	40,7	139,3	38,0	28,9	128,0	43,0	16,9	116,4	48,0	4,9	104,7
1	40,5	139,1	1	28,7	127,8	1	16,7	116,2	1	4,6	104,4
2	40,2	138,8	2	28,5	127,6	2	16,5	116,0	2	4,4	104,2
3	40,0	138,6	3	28,3	127,4	3	16,2	115,7	3	4,1	103,9
4	39,8	138,4	4	28,0	127,1	4	15,9	115,5	4	3,9	103,7
5	39,6	133,1	5	27,8	126,9	5	15,7	115,2	5	3,6	103,5
6	39,3	137,9	6	27,9	126,6	6	15,5	115,0	6	3,3	103,2
7	39,1	137,7	7	27,2	126,3	7	15,2	114,7	7	3,1	103,0
8	32,9	137,5	8	27,0	126,1	8	14,9	114,5	5	2,8	102,7
9	38,7	137,3	9	26,8	125,9	9	14,7	114,3	9	2,6	102,5
34,0	38,4	137,0	39,0	25,5	125,6	44,0	14,5	114,1	49,0	2,4	102,3
1	38,1	136,8	1	26,3	125,4	1	14,2	113,8	1	2,1	102,0
2	37,9	136,6	2	26,1	125,2	2	13,9	113,5	2	1,9	101,8
3	37,7	136,4	3	25,8	124,9	3	13,7	113,3	3	1,7	101,6
4	37,5	136,2	4	25,6	124,7	4	13,5	113,1	4	1,5	101,4
5	37,2	135,9	5	25,3	124,5	5	13,3	112,9	5	1,2	101,7

TABELA 5 - (Continuação).

Gradua ção Al coólica	ml de álcool 90°	Volume da Mis tura	Gradua ção Al coólica	ml de álcool 90°	Volume da Mis tura	Gradua ção Al coólica	ml de álcool 90°	Volume da Mis tura	Gradua ção Al coólica	ml de álcool 90°	Volume da Mis tura
6	37,0	139,7	6	25,1	124,3	6	13,1	112,7	6	0,9	100,9
7	36,7	139,5	7	24,5	124,0	7	12,8	112,4	7	0,7	100,7
8	36,5	135,5	8	24,6	123,8	8	12,6	112,2	8	0,4	100,4
9	35,3	135,1	9	24,3	123,5	9	12,4	112,0	9	0,2	100,7

FONTE: (BRASIL<sup>19</sup>).

à 20°C e ajustou-se sua graduação para 50°GL, adicionando-se álcool etílico à 90°GL, com base nos valores obtidos através da TABELA 5.

Nas determinações em que se utilizou a amostra a 50°C, multiplicou-se o valor obtido na respectiva determinação pela fórmula:

$$\frac{V}{2 \text{ GR}}, \text{ onde } V \text{ corresponde ao volume final à } 20^{\circ}\text{C}$$

do destilado à 50°GL obtido através do uso da TABELA acima referida, e GR corresponde ao grau alcoólico real da amostra à 20°C.

### 3.3.5 - Acidez Total

Pipetou-se 25 ml da amostra num erlenmeyer de 500 ml, contendo 200 ml de água destilada, adicionou-se 3 gotas de solução de fenolftaleína e titulou-se com solução de hidróxido de sódio 0,1 N, até obter-se uma coloração levemente rósea.

Como a acidez total é expressa em gramas de ácido acético por 100 ml amostra, aplicou-se a fórmula:

$$\text{Acidez total (g/100ml)} = 0,024 \times n ,$$

onde "n" representa o volume de hidróxido de sódio gasto na titulação.

### 3.3.6 - Acidez Fixa

Pipetou-se 25 ml da amostra num erlenmeyer de 500ml,

reduziu-se o volume para 10 ml, através de evaporação, completou-se com água destilada até 200 ml, adicionou-se 2 gotas de solução de fenolftaleína e titulou-se com solução de hidróxido de sódio 0,1 N, até obter-se uma coloração levemente rósea.

Como a acidez fixa é expressa em grama de ácido acético por 100 ml da amostra, aplicou-se a mesma fórmula utilizada para acidez total.

### 3.3.7 - Acidez Volátil

Determinou-se a acidez volátil pela diferença entre a acidez total e a acidez fixa.

### 3.3.8 - Cobre

Mediu-se 500 ml de amostra em um balão volumétrico, transferiu-se para um bequer de 1.000 ml, lavou-se o balão com 10 ml de água e juntou-se ao bequer. Reduziu-se o volume da solução para 50 ml, através de aquecimento em banho-maria. Transferiu-se a solução para um bequer 200 ml, lavou-se o bequer de 1.000 ml com 10 ml de água destilada e juntou-se a água de lavagem à solução transferida. Reduziu-se o volume da solução para 5 ml, através de aquecimento em banho-maria.

Transferiu-se para um cadinho previamente seco em mufla à 550°C, resfriado no dessecador e tarado, lavou-se o bequer, e colocou-se a água de lavagem no cadinho. Evaporou-se em banho-maria, e incinerou-se em mufla à temperatura de 550°C, até obter-se um resíduo de coloração cinza.

Esfriou-se o cadinho no dessecador. Adicionou-se ao mesmo 2 ml de ácido sulfúrico (1:9). Aqueceu-se em banho-maria por 30 min. Secou-se cuidadosamente em bico de Bunsen na

capela, até não haver mais desprendimento de fumaças brancas. Esfriou-se. Adicionou-se 2 ml de ácido sulfúrico (1:9). Aqueceu-se em banho-maria por 30 min. Filtrou-se. Lavou-se o cadinho e o filtro com 15 ml de água destilada. Recebeu-se o filtrado em um bequer de 100 ml. Adicionou-se 2 ml de solução de hidróxido de amônio (1:4). Filtrou-se. Lavou-se o bequer e o filtro com 15 ml de água. Recebeu-se o filtrado e as águas de lavagem em um balão volumétrico de 50ml e completou-se o volume com água destilada.

Preparou-se uma curva padrão, pipetando-se volumes de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ml de uma solução padrão de cobre (3,928g de sulfato de cobre pentahidratado:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  dissolvido em água destilada e diluído a 1000 ml num balão volumétrico. 1 ml desta solução deverá conter 0,001 g de cobre), em balões de 50 ml. Juntou-se a cada balão, 2 ml de solução hidróxido de amônio (1:4) e completou-se o volume com água destilada. Para o branco, adicionou-se somente 2 ml de solução de hidróxido de amônio, e completou-se o volume para 50 ml. Com o auxílio de um colorímetro, fotoelétrico, METRONIC, modelo M construiu-se a curva padrão (absorbância x mg de cobre). No gráfico calculou-se a quantidade de cobre da amostra pela absorbância, aplicando-se a fórmula:

$$\text{mg de cobre/l} = 2 \times A ,$$

onde:

A = mg de cobre correspondente a leitura feita para a amostra.

### 3.3.9 - Álcoois Superiores

Corrigiu-se o grau alcoólico real do destilado da

amostra, obtido na determinação do grau alcoólico, para 50°GL à 20°C, com álcool etílico à 90°GL, conforme metodologia anteriormente descrita, pipetou-se 5 ml em um balão volumétrico de 100 ml, e completou-se o volume com água destilada (amostra à 5% v/v).

Cinco soluções padrões foram preparadas pipetando-se 0,5; 1; 2; 3; 4 ml da solução "mater", 5% de álcool superior, (4g de álcool isoamílico e 1g de álcool isobutílico dissolvido e diluído a 100 ml com solução de álcool etílico 50% em um balão volumétrico), separadamente, em balões volumétricos de 100 ml, e completou-se o volume com solução de álcool etílico 50%. Pipetou-se 5 ml de cada balão em outros balões volumétricos de 100 ml e completou-se o volume com água destilada.

Para a curva padrão, pipetou-se 2 ml das soluções padrões (2 ml de solução álcool etílico à 2,5% para o branco). Adicionou-se em cada tubo 1 ml de solução de p-dimetilaminobenzaldeído "DMAB" (1g de p-dimetilaminobenzaldeído "DMAB" e 5 ml de ácido sulfúrico dissolvido em água destilada e diluído a 100 ml num balão volumétrico), agitou-se e colocou-se em banho de gelo por 3 min. Adicionou-se 10ml de ácido sulfúrico concentrado, agitou-se e recolocou-se em banho de gelo por 3 min. Colocou-se os tubos em banho-maria fervente por 20 min. Transferiu-se para um banho de gelo por 5 min e logo depois à temperatura ambiente.

O mesmo tratamento foi dado a solução da amostra preparada a 5% em tubo de ensaio.

Fez-se a leitura da cor desenvolvida em colorímetro fotoelétrico, METRONIC modelo M, à 538-543nm, calibrando o aparelho para zero com o branco.

Construiu-se uma curva padrão, colocando-se nas abscissas gramas em álcool superior por 100 ml de amostra, e nas ordenadas a leitura feita no colorímetro.

Para os cálculos, aplicou-se a fórmula:

$$\text{Álcool superior (g/100 ml de álcool anidro)} = \frac{A \times V}{GR} ,$$

onde:

A = Álcool superior em g/100 ml da amostra, corrigido a 50<sup>o</sup>GL;

V = Volume final a 20<sup>o</sup>C do destilado a 50<sup>o</sup>GL que obteve-se adicionando-se álcool etílico a 90<sup>o</sup>GL em 100 ml da amostra;

GR = Grau alcoólico real da amostra.

### 3.3.10 - Furfural

Diluiu-se em tubos de ensaio 0,5; 1; 2; 3; 4; 5ml de uma solução padrão de furfural (um grama de furfural re destilado é diluído a 100 ml com álcool a 95%, num balão vo lumétrico; diluiu-se 1ml desta solução até volume de 1.000 ml, com solução de álcool à 50%), em solução de álcool à 50% até volume de 10 ml. Fez-se um branco para as soluções pa drões (com 10 ml de solução de álcool à 50%), e outro para a amostra, pipetando-se 10 ml do destilado (obtido na deter minação de grau alcoólico real) corrigido à 50<sup>o</sup>GL, com ál cool etílico à 90<sup>o</sup>GL. Adicionou-se nos tubos 4 gotas de ani lina e 1ml de ácido acético glacial. Agitou-se e colocou-se em banho de água aproximadamente à 15<sup>o</sup>C por 15 min.

Fez-se a leitura da cor desenvolvida das amostras no colorímetro fotoelétrico, METRONIC modelo M, à 520nm.

Construiu-se a curva padrão, colocando-se nas abcis sas gramas de furfural por 100 ml de amostra à 50<sup>o</sup>GL, e nas ordenadas a leitura feita no colorímetro.

Para os cálculos aplicou-se a fórmula:

$$\text{Furfural (g/100 ml de álcool anidro)} = \frac{A \times V}{GR} ,$$

onde:

A = Valor obtido na curva padrão, em g/100 ml de amostra à 50<sup>o</sup>GL.

V = Volume final à 20<sup>o</sup>C do destilado à 50<sup>o</sup>GL que se obteve adicionando-se álcool etílico à 90<sup>o</sup>GL em 100ml da amostra.

GR = Grau alcoólico real.

### 3.3.11 - Aldeídos

Pipetou-se 300 ml de água destilada, 10 ml da solução A (15 g de metabissulfito de potássio  $K_2S_2O_5$  dissolvido em água destilada com 70 ml de ácido clorídrico concentrado  $d = 1,19g/cm^3$  e diluído a 1000 ml num balão volumétrico) e 50 ml da amostra num erlenmeyer de 500 ml com tampa esmerilhada, agitou-se e deixou-se em repouso por 15 min com o frasco fechado. Adicionou-se 10 ml da solução B (200g de fosfato trissódico e 4,5 de EDTA-etilenodiaminotetracetato de sódio dissolvido em água destilada e diluído a 1000ml num balão volumétrico), agitou-se e deixou-se em repouso por 15 min com o frasco fechado. Acrescentou-se 10 ml de solução C (250 ml de ácido clorídrico concentrado  $d = 1,19g/cm^3$  diluído a 1000 ml num balão volumétrico), 4 ml da solução de amido (0,2%), agitou-se e adicionou-se solução de iodo 0,1N (dissolveu-se 36 g de iodeto de potássio p.a. em 100 ml de água destilada, adicionou-se 12,7 g de iodo puro e diluiu-se com água destilada até 1000 ml em balão volumétrico) até viragem azul, sem excesso. Juntou-se 10 ml da solução D (100g de ácido bórico p.a. e 170 g de hidróxido de sódio dissolvido em água destilada e diluído a 1000 ml num balão volumétrico) e titulou-se o  $SO_2$  liberado com solução de iodo 0,05N (diluiu-se a solução de iodo 0,1 N anteriormente citada, 1:1) até o aparecimento de coloração azulada.

Calculou-se o valor de aldeídos em gramas de aldeído acético por 100 ml no álcool anidro, através da fórmula:

$$\text{Aldeído, em gramas de aldeído acético por } 100 \text{ ml no álcool anidro} = \frac{n \times 0,22}{\text{GR}},$$

onde:

n = volume gastos de iodo 0,05 N.

GR = Grau alcoólico real

### 3.3.12 - Ésteres

Pipetou-se 100 ml do destilado da amostra (usado para determinação do grau alcoólico real) para um erlenmeyer de 500 ml e neutralizou-se com solução de hidróxido de sódio, usando-se como indicador a fenolftaleína. Adicionou-se exatamente 10 ml da solução de hidróxido de sódio 0,1 N e deixou-se em refluxo durante uma hora em banho-maria.

Esfriou-se e adicionou-se 10 ml de solução de ácido sulfúrico 0,1 N.

Titulou-se o excesso de ácido sulfúrico com solução de hidróxido de sódio 0,1 N até coloração rósea.

Para os cálculos aplicou-se a fórmula:

$$\text{Ésteres em acetado de etilo em g/100 ml de álcool anidro} = \frac{E \times 100}{\text{GR}},$$

onde:

GR = Grau alcoólico real.

E = quantidade de ésteres em g de acetato de etilo por

100 ml da amostra, que se encontrou segundo a fórmula:

$$E = \frac{n \times N \times 8,8}{V}$$

onde:

n = ml de solução de hidróxido de sódio gastos na titulação.

N = normalidade da solução de hidróxido de sódio.

V = volume da amostra em ml, usado na titulação.

### 3.3.13 - Soma dos Componentes Secundários

As impurezas totais voláteis "não álcool" foram calculadas pela soma dos aldeídos, ácidos voláteis, ésteres, furfural e álcoois superiores.

Para esse cálculo, a acidez volátil foi expressa em gramas de ácido acético por 100 ml de álcool anidro, aplicando-se a fórmula:

$$S = \frac{A \times 100}{GR}$$

onde:

S = Ácidos voláteis.

A = Ácidez volátil em gramas de ácido acético por 100 ml da amostra.

GR = Grau alcoólico real.

### 3.3.14 - Caracterização Cromatográfica dos Álcoois Superiores

Determinou-se qualitativa e quantitativamente os álcoois superiores, através de um cromatógrafo a gás, marca VARIAN, modelo 2100, equipado com detector de ionização de chama, coluna de aço inox de 15 pés de comprimento e 1/8 de polegada de diâmetro interno, tendo como fase estacionária Hallcomid M 18 a 15%, em Chromosorb W. Adotou-se as seguintes condições: temperatura da coluna, 100°C; temperatura do injetor, 130°C; temperatura do detector, 150°C; gás de arraste; nitrogênio; fluxo: 30 ml/min; sensibilidade,  $4 \times 10^{-10}$ ; volume de injeção da amostra: 5 microlitros.

Por comparação dos tempos de retenção dos picos obtidos, para a amostra, com os tempos de retenção dos padrões correspondentes, identificou-se os álcoois superiores.

Adotou-se o método de padronização interna, segundo (Mc NAIR & BONELLI<sup>59</sup>), para a determinação quantitativa dos álcoois superiores identificados, utilizando-se o n-butanol como padrão interno. Inicialmente construiu-se uma curva padrão com soluções de concentrações conhecidas dos componentes contendo sempre uma quantidade constante do padrão interno. Teve-se o cuidado, ao se preparar a mistura dos componentes, de se levar em consideração que suas concentrações deveriam abranger toda a faixa de concentração do componente que se esperava encontrar nas amostras a serem analisadas.

Preparou-se a mistura, cromatografou-se e calculou-se as áreas dos picos obtidos. Em seguida construiu-se um gráfico colocando-se a relação entre os pesos do componente e do padrão interno contra a relação entre a área do pico do componente e a área do pico do padrão.

Determinou-se os álcoois superiores, adicionando-se a 10ml da amostra, 0,1ml de uma solução de n-butanol a 2,0% p/v. Injetou-se no cromatógrafo 5,0 microlitros desta solu

ção, contendo 1,0 micrograma do padrão interno. Mediu-se as áreas obtidas e calculou-se sua relação com a área do padrão interno. Por meio das curvas de calibração leu-se a relação entre o peso do componente desconhecido e o peso padrão. De terminou-se a quantidade do componente presente na amostra, já que se conhecia a quantidade do padrão adicionado.

#### 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### 4.1 - Análise da Madeira Utilizada no Envelhecimento da Aguardente

Conforme verificou-se pelas análises procedidas, dos 12 kg de madeira de bálsamo conseguiu-se extrair 56 ml de óleo essencial, cujo aspecto apresentou-se límpido, incolor e de odor agradável. Pode-se afirmar que seu principal constituinte é o nerolidol, identificado por espectroscopia de massas, de infravermelho e de ressonância magnética nuclear de próton; FIGURAS 5, 6 e 7, respectivamente.

O nerolidol é um álcool sesquiterpênico alifático ( $C_{15}H_{26}O$ ) encontrado também no bálsamo do Peru, *Myroxylon peruiferum*, L. f. e na cabreuva, *Myrospermum erythroxyllum*, Fr. Allem. (GUENTHER<sup>28</sup>; NAVES<sup>45</sup>).

Com relação as espécies acima referidas, vale esclarecer que (MORS e RIZZINI<sup>44</sup>) apud (MADRUGA<sup>38</sup>) informa que seis espécies são descritas, as quais podem ser reduzidas a uma única, com diversas variedades, que seria *Myroxylon balsamum* L. Harms, geralmente conhecida como *Myroxylon peruiferum* L. f.

Com relação aos constituintes químicos da madeira, os testes de prospecção revelaram-se positivos para taninos flobafênicos (taninos condensados ou catêquicos), flavanóis, catequinas, flavanonas e flavonóis. Para efeito de comparação, a TABELA 4 apresenta os constituintes químicos de *Myroxylon balsamum* L. Harms, identificados por MADRUGA<sup>38</sup>, nas quais constata-se presença de flavanonas, flavonas e outros compostos.

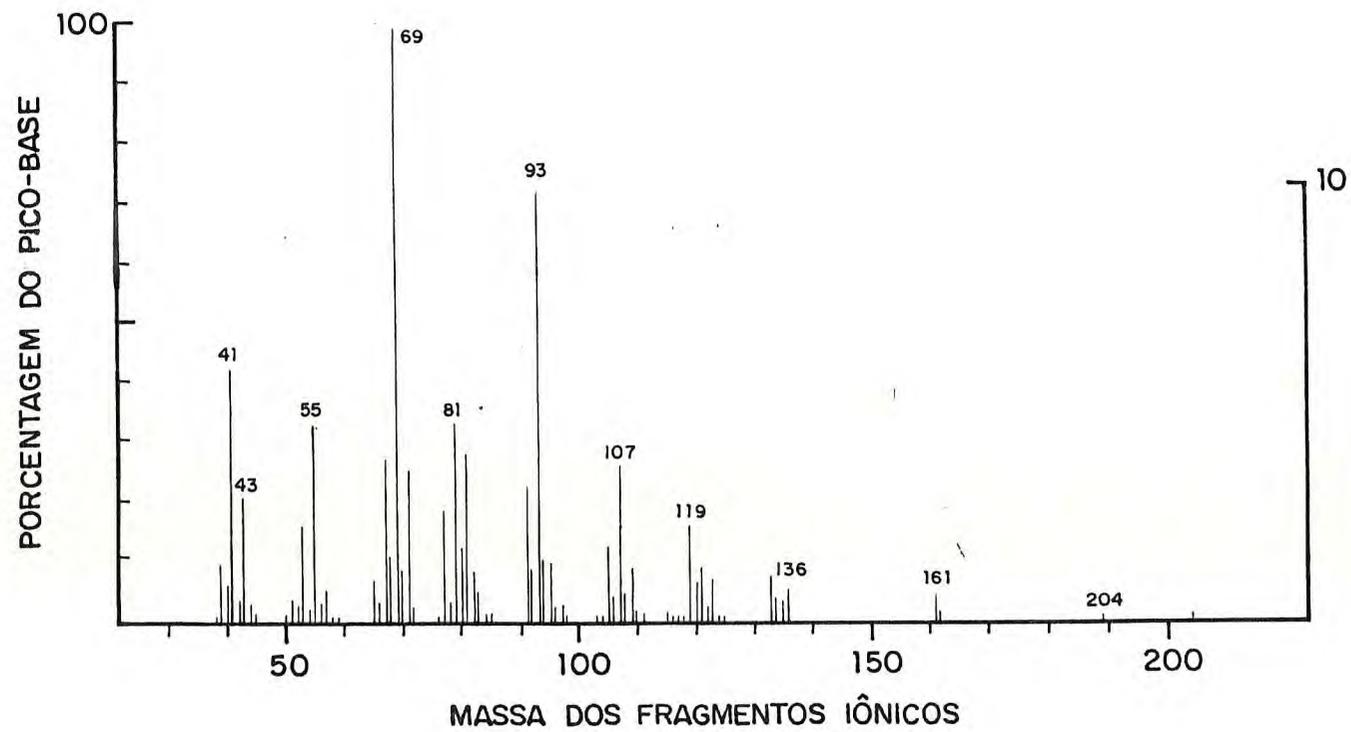


FIGURA 5 - Espectro de massa do Nerolidol.

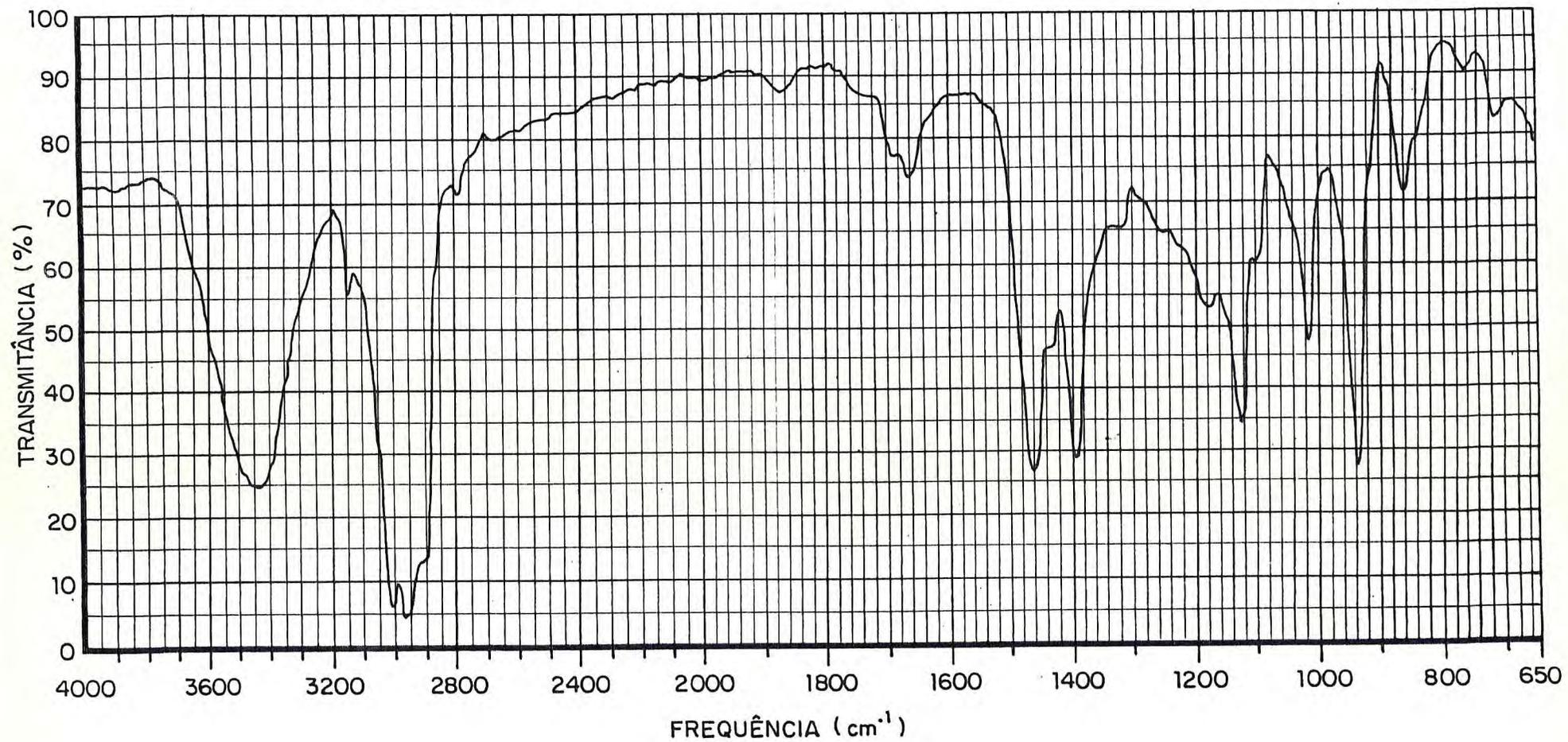


FIGURA 6 - Espectro no infra vermelho do Nerolidol.

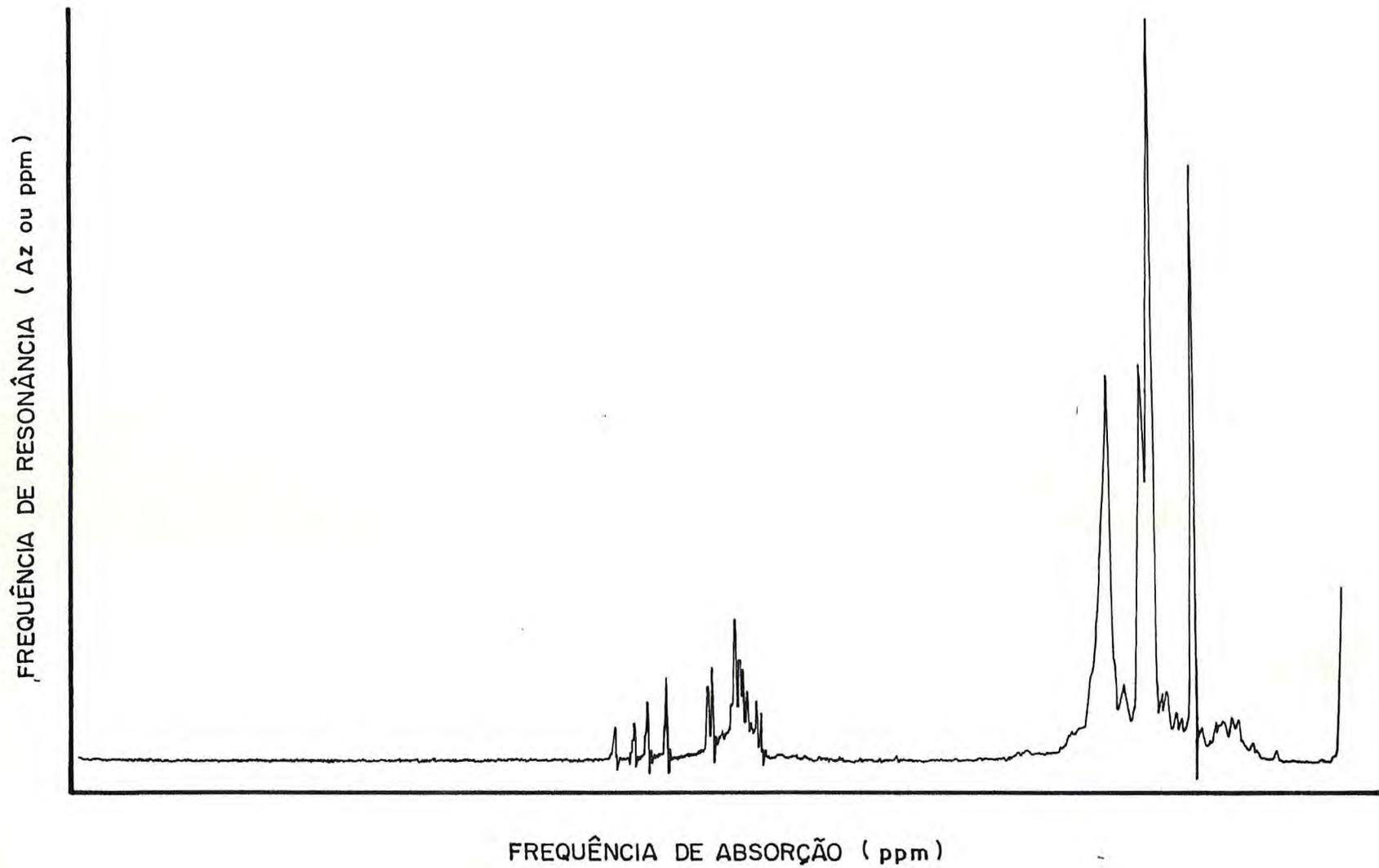


FIGURA 7 - Espectro de  $RM_{4}^{1}$  do Nerolidol em  $CCl_{4}$ .

Pelos cálculos utilizados verificou-se um teor de extrativos de 23,61%. Estes extrativos, que são incorporados à aguardente, pela sua ação solvente sobre os constituintes da madeira, contêm substâncias que proporcionam as alterações sofridas pela aguardente, durante o envelhecimento.

#### 4.2 - Análises da Aguardente Durante o Envelhecimento

Pelo envelhecimento verificou-se que a aguardente adquiriu, como era de se esperar, uma coloração tendendo a amarelo-ouro, cuja intensidade aumentou gradativamente durante o período experimental.

Observou-se também alteração de sabor na aguardente envelhecida, com uma conseqüente melhoria na qualidade.

Na TABELA 6 encontram-se os resultados experimentais das análises periódicas da aguardente, obtidos no decorrer do processo de envelhecimento.

As informações anteriormente descritas por ALMEIDA<sup>07</sup>, registram que a densidade da aguardente aumenta gradativamente com o seu tempo de envelhecimento. Este fato foi comprovado nesta pesquisa, ressaltando-se a verificação de um acentuado aumento de densidade entre o quinto e sétimo mês de envelhecimento, (FIGURA 8).

No decorrer do envelhecimento observou-se um aumento gradual de extrato seco da aguardente, sendo mais marcante, a partir do sexto mês, (FIGURA 9). As citações literárias, apresentadas por (ALMEIDA<sup>07</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>; VALSECHI<sup>56</sup>), compatibilizam com o resultado.

Como era de se esperar, pelas informações de (ALMEIDA<sup>07</sup>; VALSECHI<sup>54</sup>; VALSECHI<sup>56</sup>), a graduação alcoólica da aguardente apresentou uma redução gradual durante o envelhecimento, sendo constatada uma discreta acentuação a partir do oitavo mês, (FIGURA 10).

TABELA 6 - Resultados obtidos, na análise periódica da aguardente, durante o período de envelhecimento.

Determinações	Tempo de Envelhecimento (Meses)												
	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
Densidade	0,9410	0,9414	0,9414	0,9414	0,9415	0,9414	1,0013	1,0638	1,0640	1,0645	1,0671	1,0680	1,0685
Extrato seco à 100°C (g/l)	0,1430	0,1570	0,1600	0,2040	0,2480	0,2560	0,2800	0,3560	0,3840	0,4400	0,4520	0,4733	0,4937
Grau alcoólico real 20°C (°GL)	45,5	45,5	45,4	45,4	45,3	45,3	45,2	45,1	45,0	44,5	44,0	43,0	43,0
Acidez total em ac. acético (g/100ml)	0,009	0,014	0,014	0,019	0,019	0,022	0,024	0,024	0,024	0,024	0,022	0,024	0,024
Acidez fixa em ac. acético (g/100ml)	0,007	0,012	0,012	0,017	0,017	0,018	0,019	0,019	0,019	0,019	0,017	0,019	0,019
Acidez volátil em ac. acético (g/100ml)	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,004	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,006	0,005
Cobre (mg/l)	aus.	aus.	aus.	aus.	aus.	aus.	aus.	aus.	aus.	aus.	aus.	aus.	aus.
Alcool superior (g/100 ml de álcool anidro)	0,267	0,267	0,267	0,270	0,272	0,272	0,275	0,286	0,290	0,291	0,291	0,292	0,292
Furfural (g/100ml de álcool anidro)	aus.	aus.	aus.	aus.	aus.	aus.	aus.	aus.	aus.	aus.	aus.	0,002	0,002
Aldeídos (em ald. acético g/100ml alc. anidro)	0,008	0,008	0,009	0,008	0,008	0,009	0,009	0,009	0,010	0,009	0,010	0,010	0,010
Ésteres em acetado de etila (g/100ml de alc. anidro)	0,064	0,065	0,065	0,066	0,067	0,068	0,068	0,068	0,069	0,070	0,070	0,070	0,070
Soma dos componentes secundários	0,343	0,344	0,345	0,348	0,351	0,357	0,363	0,374	0,380	0,381	0,382	0,387	0,385

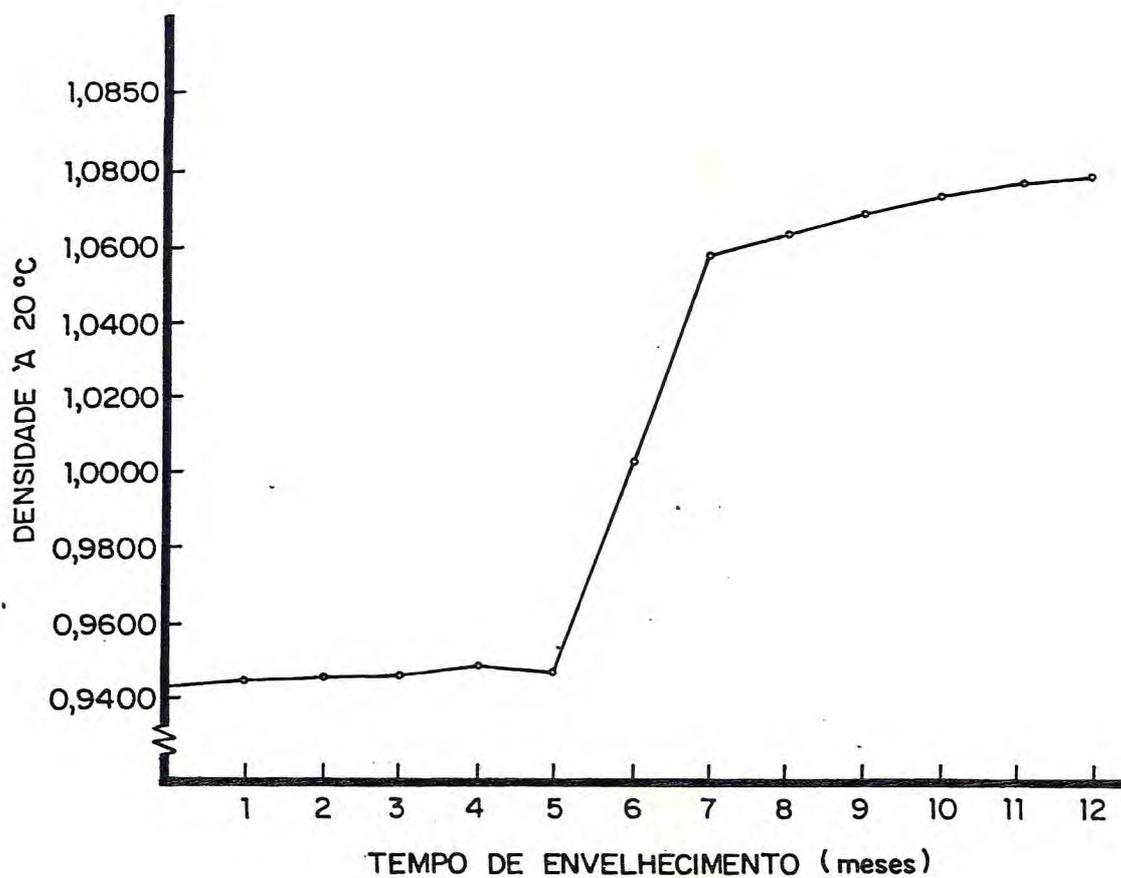


FIGURA 8 - Comportamento da densidade verificada na aguardente, durante o período de envelhecimento.

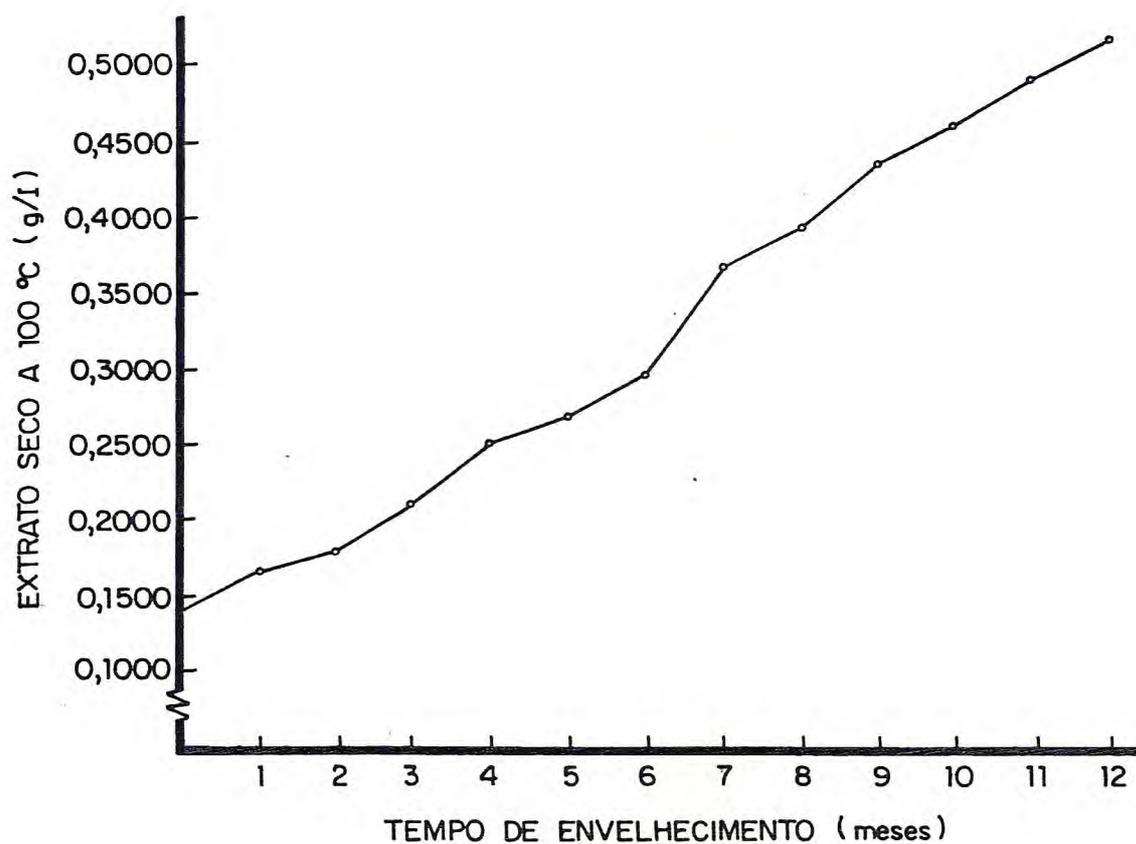


FIGURA 9 - Comportamento do extrato seco verificado na aguardente, durante o período de envelhecimento.

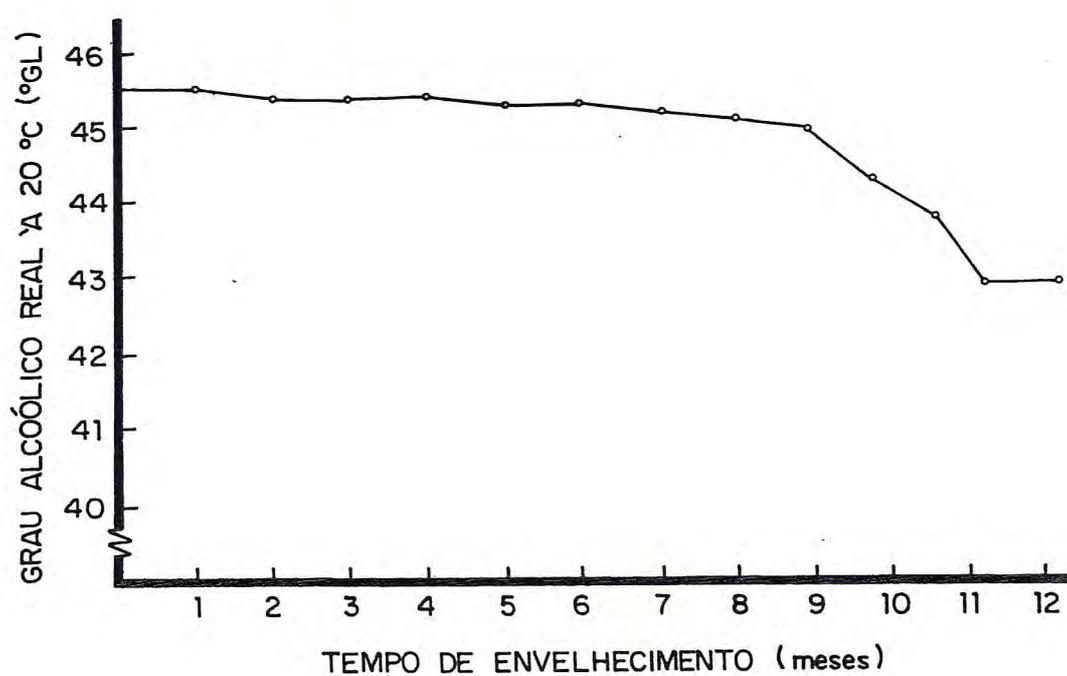


FIGURA 10 - Comportamento do grau alcoólico real verificado na aguardente, durante o período de envelhecimento.

Confirmando também as observações anteriormente referidas por (Valsechi<sup>81</sup>), verificou-se que a acidez apresentou um discreto aumento até o sexto mês e daí até o final do período experimental, uma estabilização, (FIGURA 11).

As análises revelaram ausência de cobre, na aguardente.

Os álcoois superiores, como se esperava, apresentaram um leve aumento durante a fase experimental. Constatou-se que entre o quinto e o oitavo mês esse aumento foi mais substancial (FIGURA 12). Comparando-se as FIGURAS 8 e 12, representando, respectivamente, a densidade e os álcoois superiores, verifica-se uma semelhança de comportamento. Face essa observação recomenda-se um estudo mais profundo sobre o assunto.

Por cromatografia constatou-se que os álcoois n-propílico, isobutílico e n-amílico encontravam-se presentes na aguardente, obedecendo a seguinte ordem decrescente: isobutílico, n-propílico e n-amílico, em relação a sua quantidade, (TABELA 7).

Os álcoois iso-butílico e n-propílico apresentaram um leve aumento durante o envelhecimento, ao contrário do n-amílico, que permaneceu praticamente inalterado, (FIGURA 13).

Verificou-se ausência de furfural até o décimo mês, e seu aparecimento a partir do décimo primeiro mês. Este fato parece estar de acordo com aqueles que sugerem ser sua origem resultante da oxidação das pentoses extraídas da madeira.

Os aldeídos apresentaram também um leve e esperado aumento, o que ocorreu entre o quarto e o oitavo mês, (FIGURA 14).

Conforme já verificaram vários autores, constatou-se também que os ésteres aumentaram durante o envelhecimento. Pela FIGURA 15, verifica-se um significado aumento de ésteres entre o segundo e o nono mês de envelhecimento.

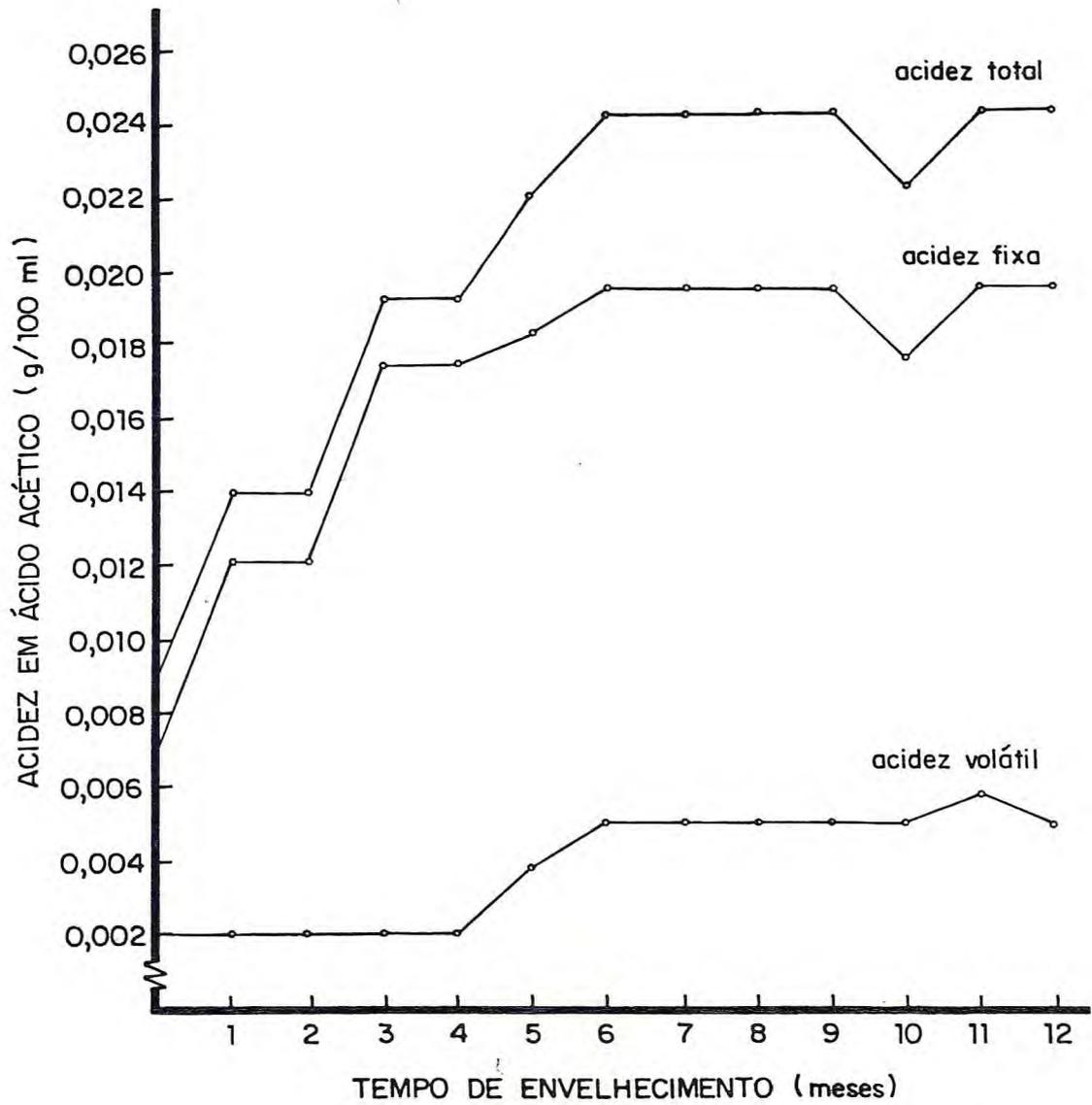


FIGURA 11 - Comportamento da acidez verificada na aguardente, durante o período de envelhecimento.

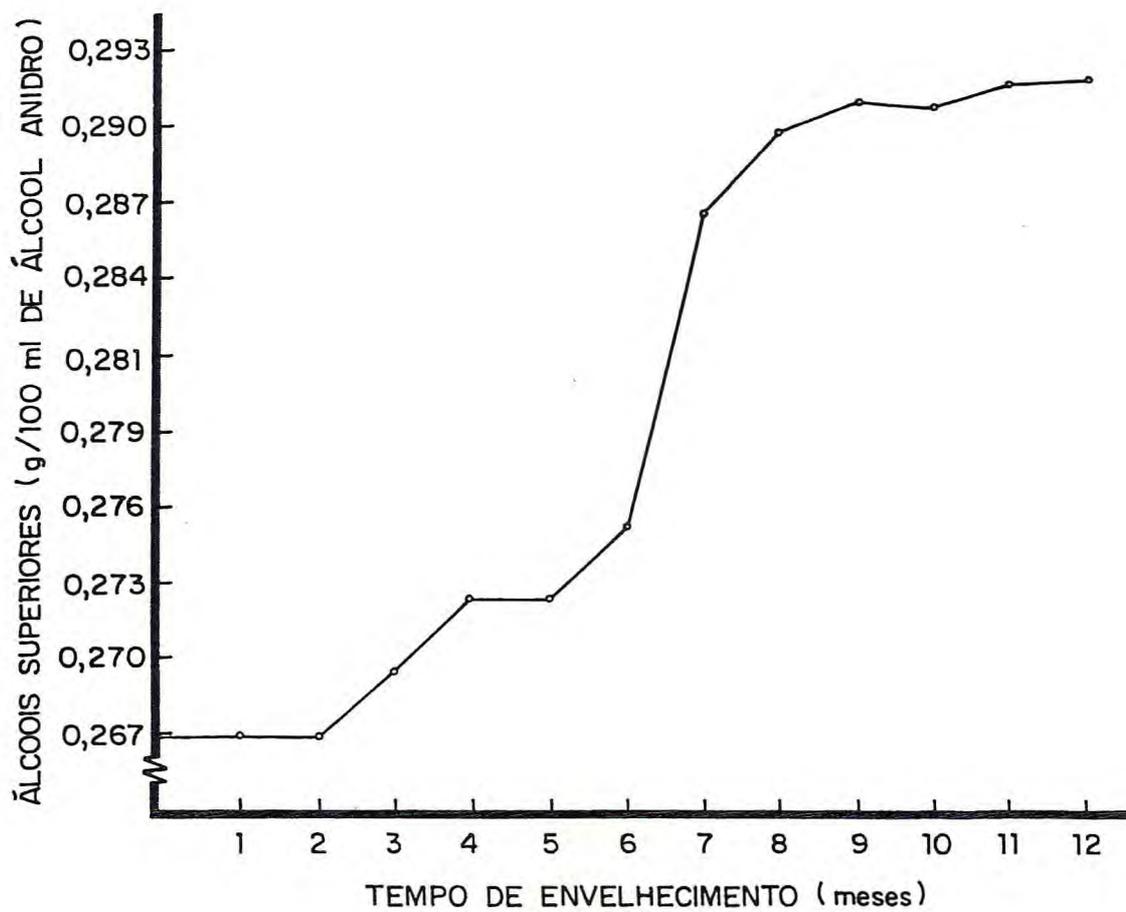


FIGURA 12 - Comportamento dos álcoois superiores verificado na aguardente, durante o período de envelhecimento.

TABELA 7 - Resultados das determinações qualitativa e quantitativa, dos álcoois superiores obtidos através de cromatografia, da aguardente, durante o envelhecimento.

Determinações (g/100 ml de álcool anidro)	Tempo de Envelhecimento (Meses)												
	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
n-propílico (propanol-1)	0,041	0,043	0,044	0,044	0,045	0,045	0,045	0,048	0,048	0,049	0,051	0,057	0,058
iso-butilico (metilpropanol)	0,071	0,077	0,076	0,078	0,078	0,079	0,080	0,082	0,081	0,082	0,089	0,096	0,096
n-amílico (pentanol-1)	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,005	0,004	0,004	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005

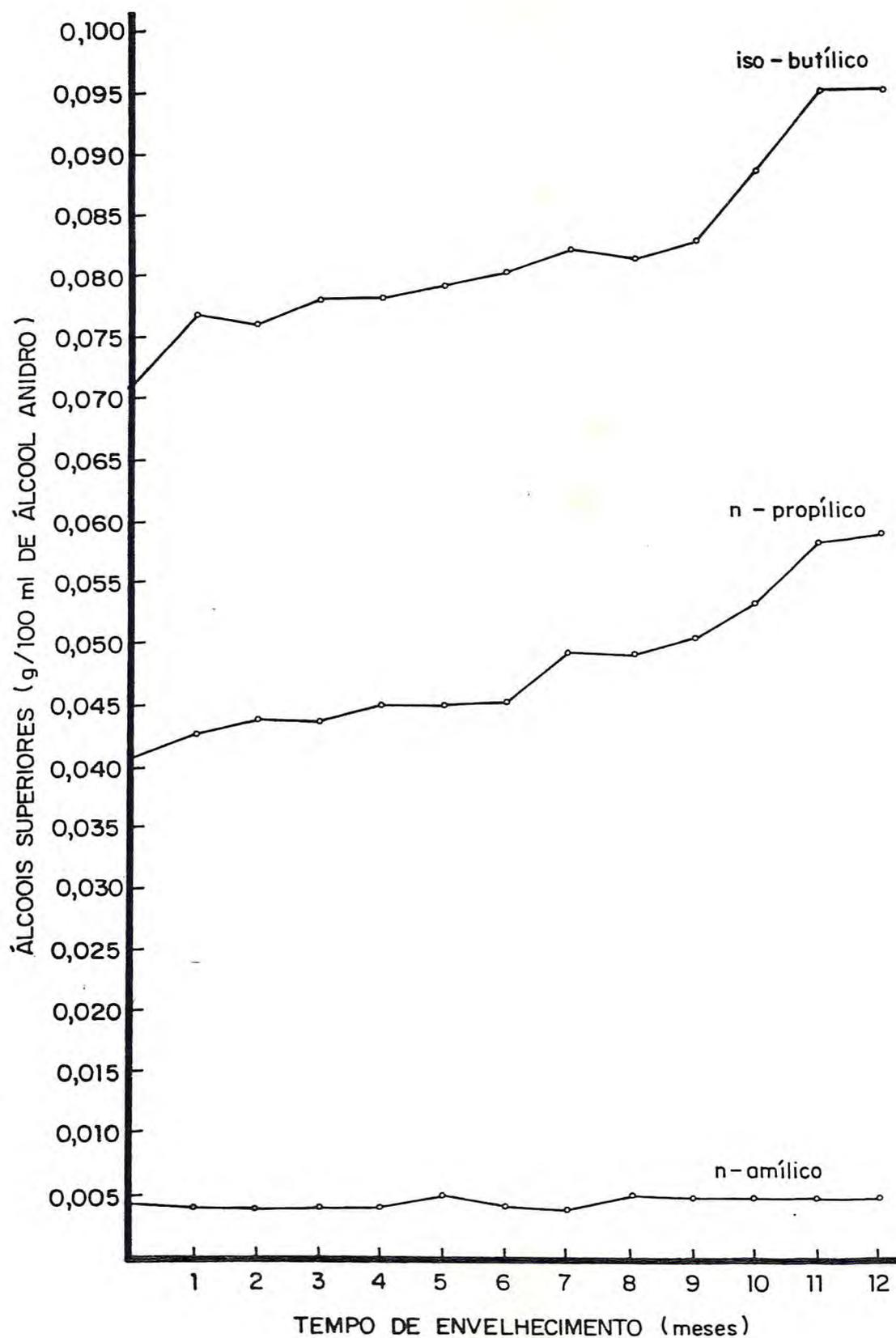


FIGURA 13 - Representação gráfica dos resultados das determinações qualitativa e quantitativa dos álcoois superiores obtidos através de cromatografia, na aguardente, durante o envelhecimento.

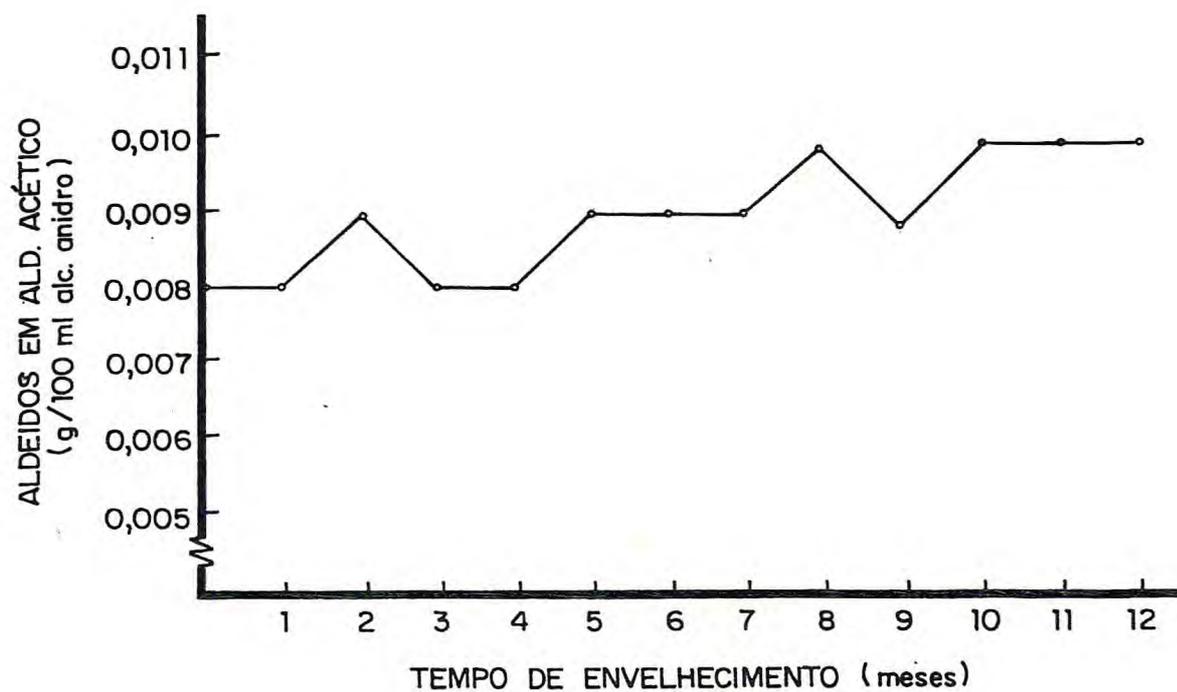


FIGURA 14 - Comportamento dos aldeídos verificado na aguardente, durante o período de envelhecimento.

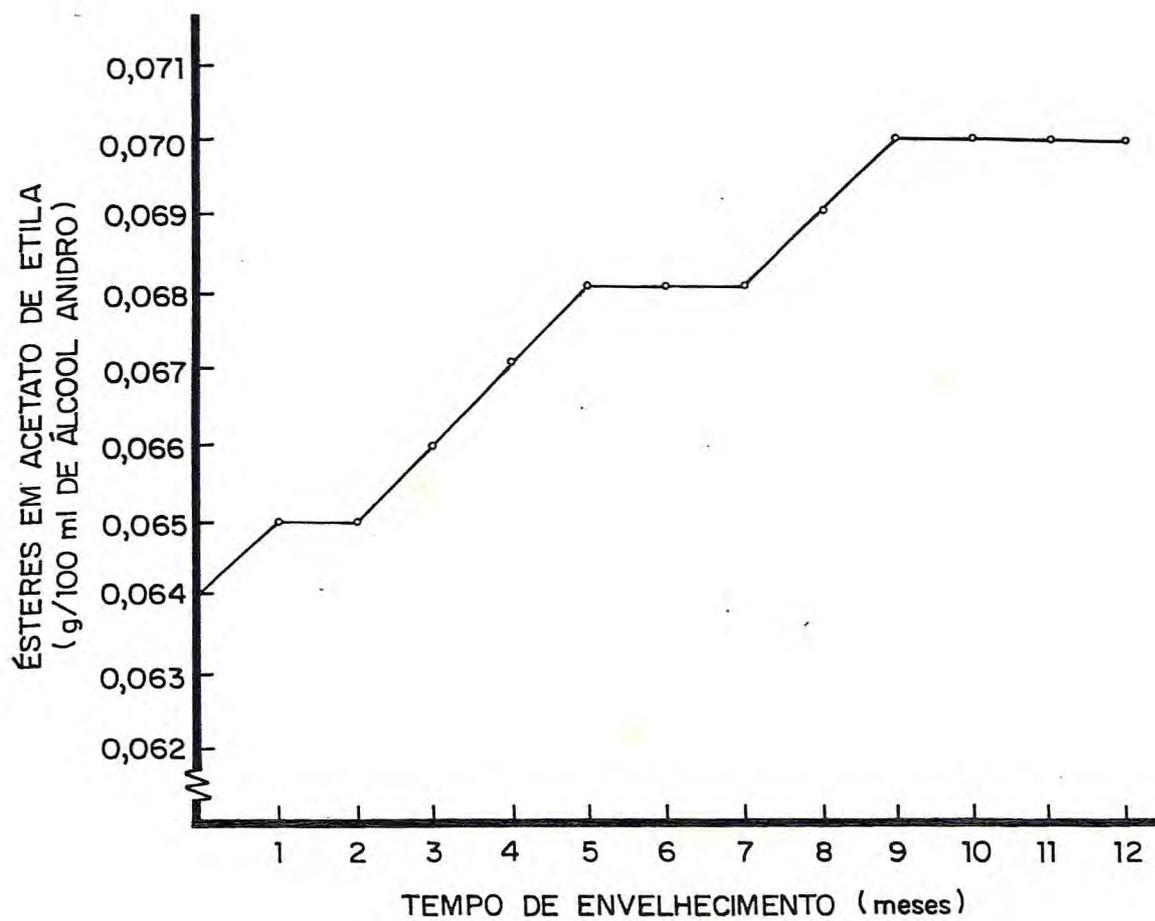


FIGURA 15 - Comportamento dos ésteres verificado na aguardente, durante o período de envelhecimento.

Levando-se em conta que os componentes secundários são constituídos pelos ácidos voláteis, álcoois superiores, aldeídos e ésteres verificou-se um aumento no somatório dos mesmos, uma vez que cada componente, em separado, sofreu aumento durante o experimento. Esse aumento foi bem característico entre o quinto e o oitavo mês (FIGURA 16).

Comprovando o que já foi constatado por diversos autores, verificou-se também uma redução de volume na aguardente, durante o período experimental, como mostra a TABELA 8.

Os tonéis de números 02, 03 e 04 apresentaram vazamentos, razão pela qual deixou-se de registrar suas perdas.

As FIGURAS de números 17 e 18 apresentam graficamente a redução em volume da aguardente, verificada, respectivamente, durante o período e ao final do experimento.

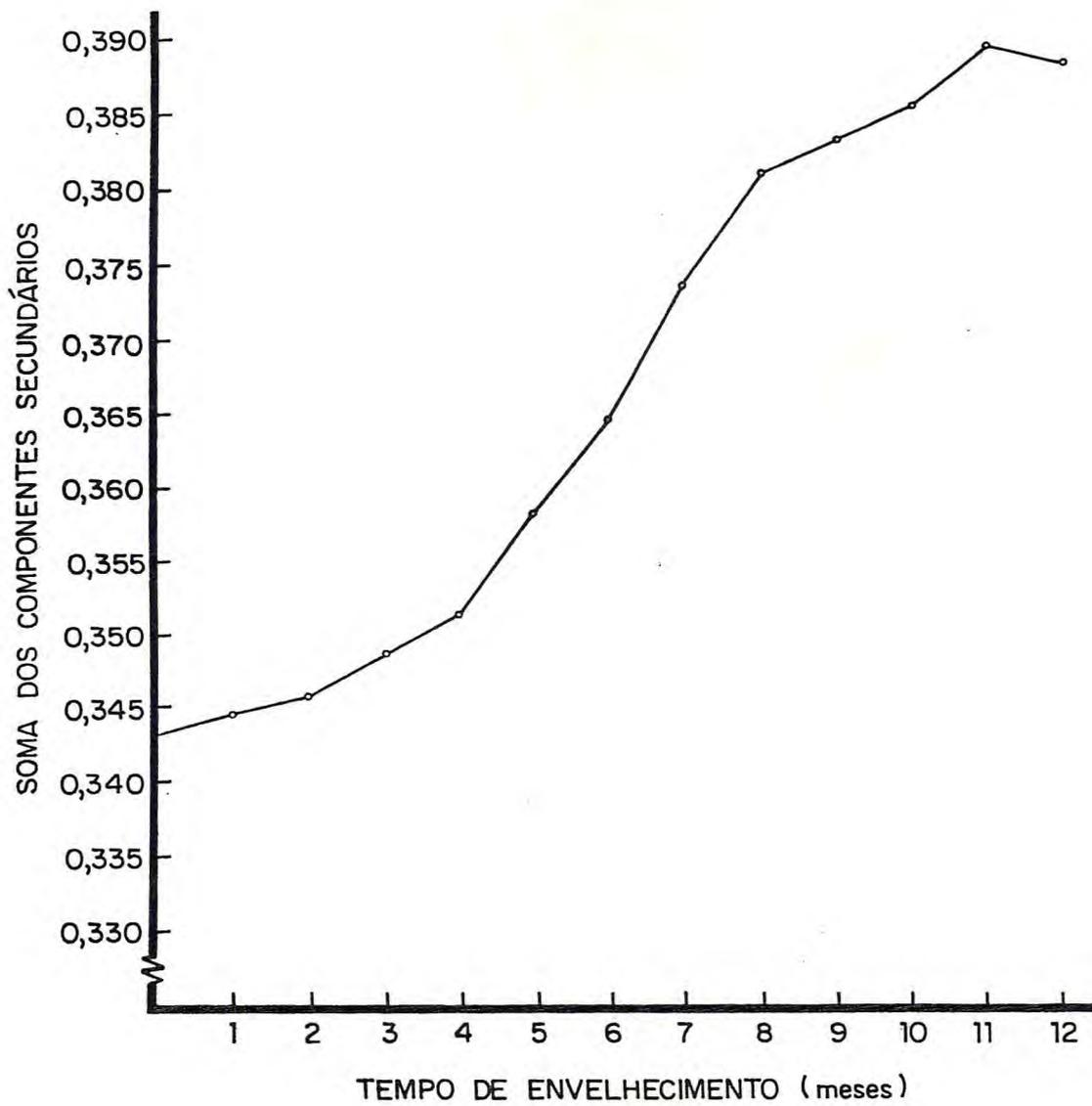


FIGURA 16 - Comportamento do somatório dos componentes secundários verificado na aguardente, durante o período de envelhecimento.

TABELA 08 - Resultado da redução de volume em litros de aguardente verificada durante o período e no final do envelhecimento.

Tonel (Nº)	Tempo de Envelhecimento (Meses)											
	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
01	16											18
02												
03												
04					20							
05						19						20
06							20					20
07								20				20
08									20			20
09										20		20
10											20	20
11												20
12												20

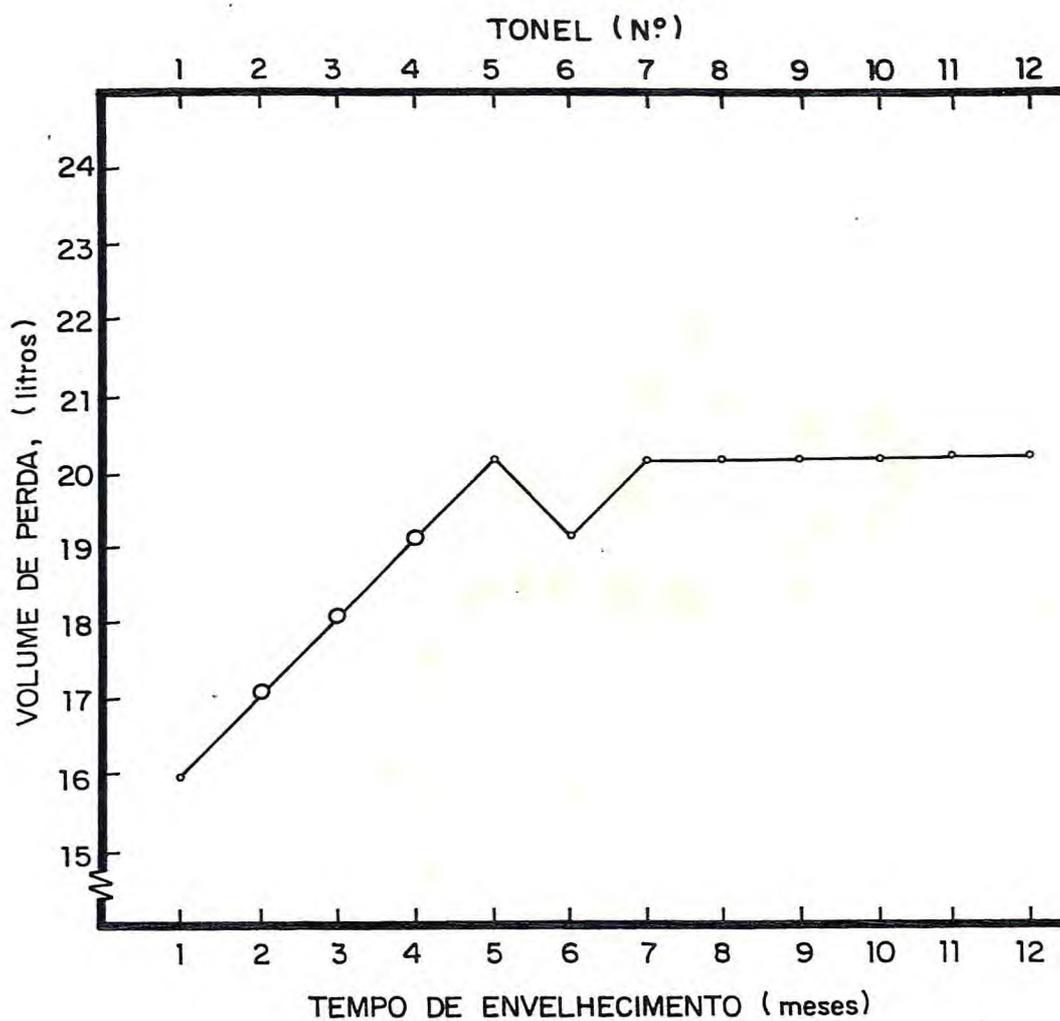


FIGURA 17 - Representação gráfica da redução em volume verificada na aguardente, durante o período de envelhecimento.

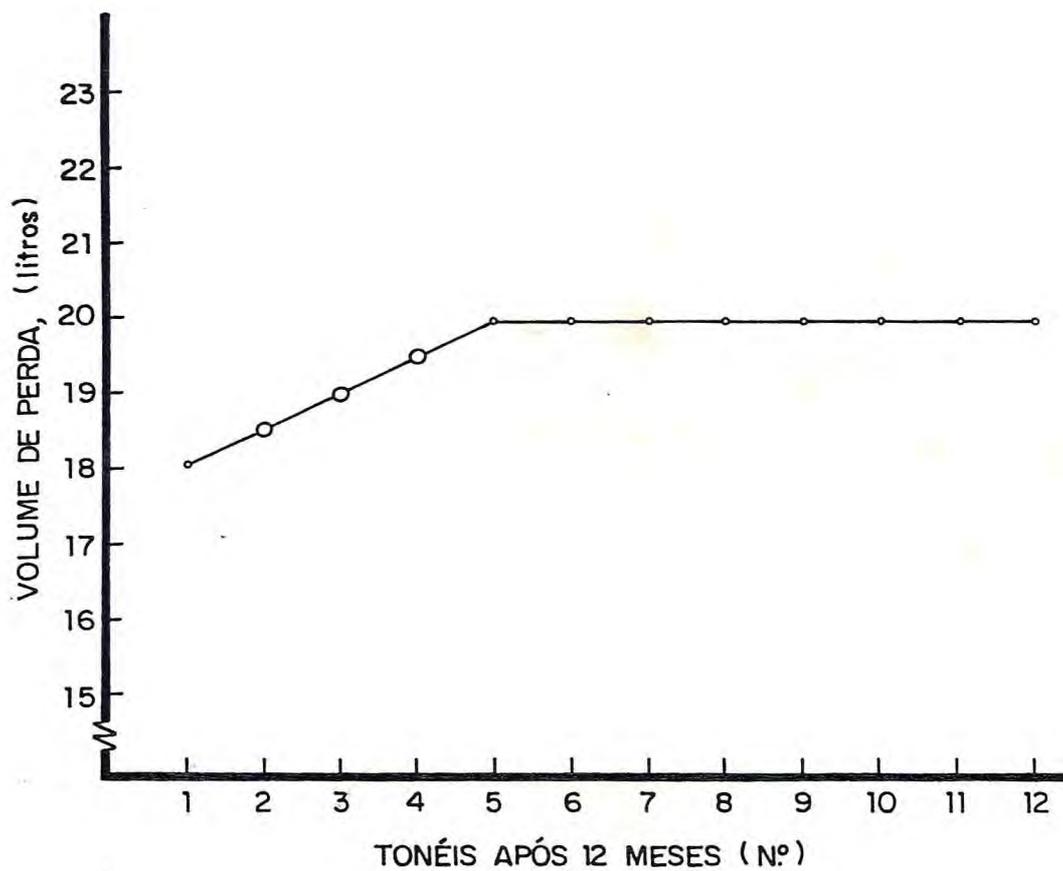


FIGURA 18 - Representação gráfica da redução em volume verificada no final do período experimental.

## 5 - CONCLUSÕES

Os resultados obtidos através das análises realizadas ao longo do período experimental demonstraram que:

A densidade e o extrato seco da aguardente sofreram aumento, o que se atribui à função de enriquecimento das matérias extrativas da madeira de bálsamo e à redução de volume da aguardente.

Durante o envelhecimento, o teor alcoólico da aguardente diminui de maneira gradual.

Houve uma elevação na acidez total da aguardente, verificando-se a estabilização a partir do sexto mês.

O nível de álcoois superiores sofreu um aumento durante o envelhecimento.

Conseguiu-se identificar os álcoois superiores n-propílico, isobutílico e n-amílico, na aguardente em estudo.

É possível, como refere alguns autores, que o furfural possa ter sua formação através de reações entre os componentes da aguardente e os constituintes da madeira, já que registrou-se o seu aparecimento a partir do décimo primeiro mês de envelhecimento, ao nível de 0,002g/100ml de álcool anidro.

O teor de aldeídos aumentou durante o envelhecimento, bem como o de ésteres.

Os teores totais de componentes secundários na aguardente envelhecida sofreram aumento, permanecendo

tro dos limites estabelecidos em Lei, que é de 0,200g a 0,650g/100ml de álcool anidro.

Verificou-se uma redução de volume da aguardente, em relação ao seu volume inicial.

Observou-se alteração de sabor, odor e cor que passou a amarelo-ouro.

Na prática comprova-se que as alterações de cor, sabor e odor adquiridas pelas aguardentes envelhecidas em tonéis de bálsamo favorecem a sua qualidade, visto a grande aceitabilidade e demanda, junto aos consumidores, de aguardentes envelhecidas em tonéis confeccionados com a referida madeira.

Acredita-se que as alterações acima referidas se devam a determinados constituintes da madeira de bálsamo, razão pela qual recomenda-se um estudo mais detalhado visando a identificação dos verdadeiros constituintes responsáveis pelas alterações adquiridas durante o processo de envelhecimento.

Pelo que se expôs, conclui-se também que os tonéis confeccionados com madeira de bálsamo apresentam excelentes resultados no envelhecimento das aguardentes. As observações práticas revelam que uma aguardente envelhecida em tonel de bálsamo já utilizado apresenta qualidades superiores à envelhecida em tonel novo, daí sugerir-se uma pesquisa reutilizando-se tonel de bálsamo.

6 - LITERATURA CITADA

01. ALMEIDA, Jayme Rocha de. Álcool e destilaria. Piracicaba-SP., Ed.Nathanael dos Santos, 1940. p. 75-81, 86-105, 109-110.
02. ALMEIDA, Jayme Rocha de. Composição da cana e do Caldo de cana em relação ao complexo vitamínico B. Rev. Agric. 19 (9-10): 11-12, 1944.
03. ALMEIDA, Jayme Rocha de. Composição dos diferentes internódios do colmo da cana. O Solo, 44 (4): 61-64, 1952.
04. ALMEIDA, Jayme Rocha de. Destilação dos vinhos para obtenção das aguardentes. Rev. Tecn. das Bebidas, 5 (1), setembro: 7-9, 1952.
05. ALMEIDA, Jayme Rocha de. Fermentação do caldo de cana. In: Curso sobre Fermentação Alcoólica. Piracicaba-SP., Instituto Zimotécnico, 1965. v. I, p. 85-140.
06. ALMEIDA, Jayme Rocha de. Matérias-Primas. In: Curso sobre Fermentação Alcoólica. Piracicaba-SP., Instituto Zimotécnico, 1965. v. I, p. 01.13.
07. ALMEIDA, Jayme Rocha de; VALSECHI, Otávio; NOVAES, Roberto Fleury. Envelhecimento das Aguardentes. Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba. Sep. nº 2. 4 (56), março: 11-83, 1947.
08. ALMEIDA, Maria Elisa Wohlers de & BARRETO, Heloisa Helena Corbe. Álcoois superiores em aguardente de cana por cromatografia em fase gasosa. Rev. Inst. Adolfo Lutz, 31: 117-124, 1971.

09. ANTONIANI, C.; FEDERICO, L. e FLEICHMANN, L. Desâmina-  
tion et fermentation alcoolique des amino-acides.  
Industr. Alim. Agric. 75: 187-197, 1958.
10. AYRES, Geraldo Cleret de Melo. Fatores Físicos e Quí-  
micos que influem sobre a fermentação alcoólica.  
In: Curso sobre Fermentação Alcoólica. Piracicaba-  
SP., Instituto Zimotécnico, 1965. v.I, p. 103-118.
11. AYRES, Geraldo Cleret de Melo. Influência da Vitamina  
B1, nutrientes nitrogenados e estirpe de levedura  
sobre a fermentação alcoólica do caldo de cana.  
Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz,  
1955.
12. BOBBIO, P.A.. Sub-produtos da fermentação alcoólica do  
açúcar por leveduras. In: Curso sobre Fermentação  
Alcoólica. Piracicaba-SP., Instituto Zimotécnico,  
1965. v. II., p. 227-233.
13. BOLCATO, V.. La Chimica delle fermentazioni, 2. edi-  
ção. Bologna, Nicola Zanuchelli Editore, 1952.
14. BORZANI, Walter. Fermentação alcoólica contínua, In:  
Curso sobre Fermentação Alcoólica. Piracicaba-SP.,  
Instituto Zimotécnico, 1965. v. II, p. 263-276.
15. BORZANI, Walter. Produtos secundários da fermentação  
alcoólica. In: III Semana de Fermentação Alcoóli-  
ca. Piracicaba-SP., Instituto Zimotécnico, 1966.v.  
I, p. 226-236.
16. BOTELHO, J.. Impurezas do álcool. Brasil Açucareiro,  
ano 13, 25 (6): 99-101, 1945.
17. BRAGA, H.C.. Os óleos essenciais do Brasil - Estudo  
Econômico. DNPA/MA, Rio de Janeiro, 1971. 158 p.
18. BRAGA, Renato. Plantas do Nordeste; Especialmente do  
Ceará. 2. ed. Fortaleza, Imprensa Oficial, 1960.  
p. 62.

19. BRASIL, Leis, Decretos, etc. Portaria nº 371 de 09 de setembro de 1974. Diário Oficial, Brasília, 19 de setembro de 1974, p. 3. Aprova complementação dos padrões de identidade e qualidade; oficializa 68 métodos de análise; aprova limites máximos para aditivos em bebidas.
20. BRAU, H. M. Review on the origin and composition of fusel oil. Agric. Exp. Sta.. Rio Piedras, Puerto Rico. Univ. Puerto Rico: 5-30, 1957.
21. CASAS, J. F.. Vitamin as an accelerator of wine fermentation. Journal Madrid. Madrid. 14: 130-133, 1954. Chem. Abstr. 48 (20): 12637, 1954.
22. CAVALCANTI, Gilvan R. P. et alii. Envelhecimento de aguardente de cana. Boletim Técnico CTAA. Rio de Janeiro. 13: 16-39, 1978.
23. CHAPMAN AND HALL. Dictionary of Organic Compounds. Fifth Edition, New York, London Toronto-7 volumes, 1982.
24. CRAVEIRO, Afrânio Aragão; MATOS, F. J. A.; ALENCAR, J. W. de. A simple and inexpensive steam generator for essential oils extraction. J. Chem. Educ. 53: 652, 1976.
25. DANTAS, Romeu Bôto. Moendas. In: III Semana de Fermentação Alcoólica. Piracicaba-SP., Instituto Zimotécnico, 1966. v. I, p. 85-140.
26. DUCKE, A... Estudos botânicos no Ceará. Anais da Academia Brasileira de Ciências. Rio de Janeiro. 31 (2): 211-308, 1959.
27. GALI, Ferdinando. Acidentes da Fermentação Alcoólica. In: Curso sobre Fermentação Alcoólica. Piracicaba-SP., Instituto Zimotécnico, 1965. v.2, p. 242-253.
28. GUENTHER, Ernest. The Essential Oils, 2.vol. Huntington, New York, Robert E. Krieger Publishins Company. 1975. p. 852.

29. LEME, (Jr.) J.. Moagem: coamento, controle, rendimento, cálculo de pagamento da cana pela análise do caldo. In: III Semana de Fermentação Alcoólica. Piracicaba-SP., Instituto Zimotécnico, 1966. v. I, p. 141-152.
30. LIMA, Urgel de Almeida. Destilação dos vinhos. In: III Semana de Fermentação Alcoólica. Piracicaba-SP., Instituto Zimotécnico, 1966. v. II, p. 317-336.
31. LIMA, Urgel de Almeida. Estudos dos principais fatores que afetam os componentes do coeficiente não-álcool das aguardentes de cana. Piracicaba-SP., Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 1964.
32. LIMA, Urgel de Almeida. Fases da Fermentação Alcoólica. In: Curso sobre Fermentação Alcoólica. Piracicaba-SP., Instituto Zimotécnico, 1965. v. I, p. 217-220.
33. LIMA, Urgel de Almeida. Preparação de mostos de melão. In: II Semana de Fermentação Alcoólica. Piracicaba-SP., Instituto Zimotécnico, 1961. v. I, p. 129-136.
34. LIMA, Urgel de Almeida. Preparo dos Mostos. In: III Semana de Fermentação Alcoólica. Piracicaba-SP., Instituto Zimotécnico, 1966. v. I, p. 153-155.
35. LIMA, Urgel de Almeida. Preparo dos Pés de Cuba. In: III Semana de Fermentação Alcoólica. Piracicaba-SP., Instituto Zimotécnico, 1966, v. I, p. 197-209.
36. LIMA, Urgel de Almeida. Sistemas de Fermentação Alcoólica. In: Curso sobre Fermentação Alcoólica. Piracicaba-SP., Instituto Zimotécnico, 1965. v. II, p. 242-253.
37. LINDET, M.L. Sur l'origine des alcools superieurs contenus dans les flegmes industrielles. Comptes rendus de l'Acad. de Sc., 112(13):663-666, 1891.

38. MADRUGA, M.I.L.M. Estudo Químico de "*Myroxylon balsamum*" (L) harms. Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 1976. Belo Horizonte-MG.
39. MARTIN, G.E.; CAGGIANO, G.; SCHLESINGER, H.C. Fusel oil determination by gas-liquid chromatography. J. Assoc. Offic. Agric. Chem. 46 (2):294-297, 1963.
40. MARTIN, G.E.; SCHORNEMAN, R.L.; SCHLESINGER, H.L. Determination of esters in whisky by gas-liquid chromatography. J. Assoc. Offic. Agric. Chem. 47 (4): 712-713, 1964.
41. MATOS, Francisco José de Abreu. Comunicação pessoal - Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, 1984.
42. MAUREL, A.; SANOULET, O.; GIFFARS, V. Étude chimique et examen chromatographique on phase gaseuse des rhums. Annales des Falsifications et de l'expertise chimique, 58 (668): 291-303, 1965.
43. Mc NAIR, H.M. & BONELLI, E.J. Basic chromatography, 5. ed. California, Consolid. Printers, 1969. p. 150-151.
44. MORS, W.B. & RIZZINI, C.T. Useful plants of Brazil. San Francisco, Holden-Day, 1966, apud MADRUGA M. I.L.M. Estudo Químico de *Myroxylon balsamum* (L) Harms. Belo Horizonte-MG., Universidade Federal de Minas Gerais, 1976.
45. NAVES, Y. R. New Sources of Nerolidol and Farnesol. Perfumery Essential Oils Record, 38, nº 6, 1947. p. 191.
46. NEVES, Luiz M. Baeta. Tecnologia da fabricação do álcool. São Paulo, Revista Brasileira de Química, 1938. 314 p.

47. NOVAES, Fernando Valadares; STUPIELLO, J.P.; OLIVEIRA, E.R. de.; VALSECHI, O. I Curso de Extensão em Tecnologia de Aguardente de cana. Piracicaba-SP., Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1974.
48. NOVAES, Fernando Valadares; STUPIELLO, J.P.; OLIVEIRA, A.J. de.; DELGADO, A.A.; OLIVEIRA, E.R. de.; CESAR, M.A.A.; VALSECHI, O. Tecnologia das Aguardentes. Piracicaba-SP., Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1971.
49. OLIVEIRA, E.R. de. Histórico da Fermentação Alcoólica. In: Curso sobre Fermentação Alcoólica. Piracicaba-SP., Instituto Zimotécnico, 1965. v. I, p. 196-205.
50. ROUSSELET, Georges Roger. Fermentação. In: III Semana de Fermentação Alcoólica. Piracicaba-SP., Instituto Zimotécnico, 1966. v.I, p. 218-225.
51. SOUZA, Luiz Gonzaga de & LISTÓ, A.M.S.M.. Alguns componentes do coeficiente não-álcool das aguardentes de cana. Determinação por cromatografia em fase gasosa. Brasil Açucareiro, 03 13-16, 1978.
52. TAVEIRA, M. Sobre a regulamentação das bebidas fortemente alcoólica. 3º Congresso Sul-Americano de Chim. Rio de Janeiro e São Paulo, 6: 713-723, 1937.
53. TEIXEIRA, Ciro G. Instruções para a fabricação de aguardente. Instituto Agrônomo de Campinas, Campinas-SP., Boletim nº 49, 1952. 12 p.
54. VALSECHI, Octávio. Aguardente de cana-de-açúcar. Piracicaba-SP., Editora Ceres, 1960. 116 p.
55. VALSECHI, Octávio. Dornas de Fermentação. In: Curso sobre Fermentação Alcoólica. Piracicaba-SP., Instituto Zimotécnico, 1965. v. II, p. 206-216.
56. VALSECHI, Octávio. Envelhecimento da aguardente de cana. In: III Semana de Fermentação Alcoólica. Piracicaba-SP., Instituto Zimotécnico, 1966, v. II, p. 431-438.

57. VALSECHI, Octávio. Preparo dos Mostos. In: Curso sobre Fermentação Alcoólica. Piracicaba-SP., Instituto Zimotécnico, 1965. v. I, p. 14-57.
58. VALSECHI, Octávio. Sala e Dornas de Fermentação. In: III Semana de Fermentação Alcoólica. Piracicaba-SP, Instituto Zimotécnico, 1966. v. I, p. 210-217.