

# Envelhecimento das aguardentes

**Jayme Rocha de Almeida**  
Professor

**Otávio Valsecchi e**  
**Roberto Fleury Novais**  
Assistentes

*Escola Superior de Agricultura*  
*"Luiz de Queiroz" da*  
*Universidade de São Paulo*

## INDICE

1 — Cór das aguardentes	20	8 — Alcoois superiores	51
2 — Redução do volume	24	9 — Aldeidos	65
3 — Alteração do grau alcoólico	28	10 — Furfurol	69
4 — Pêso específico	39	11 — Coeficiente de impurezas	71
5 — Extrato	41	Conclusões	73
6 — Acidez	45	Summary	81
7 — Esteres	49	Bibliografia	83

A Seção de Química Tecnológica da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" achou conveniente a realização deste trabalho de investigação, à vista da importância econômica que a fabricação de aguardente representa no Município de Piracicaba e, por julgar vantajosa a divulgação de dados cuja natureza é ainda muito escassa na nossa literatura técnico-científica.

Esta investigação prévia nos forneceu dados interessantes e nos orientou para pesquisas futuras, já iniciadas, sobre o aproveitamento de frutas tropicais para o fabrico de aguardentes finas, de alto valor comercial. As aguardentes, à medida que vão sendo destiladas, são postas em conservação em barris de madeira, de 10 litros de capacidade. Para verificar a influência da madeira na qualidade do produto envelhecido, mandamos preparar 2 lotes: um de 25 unidades, feito de ararúva e o outro, também de 25, fabricado com amendoim. É intenção nossa preparar novos lotes com outras essências assim que os iniciados se completarem.

Podemos considerar como aguardente, todo líquido hidroalcoólico de pequeno extrato, obtido da destilação de líquidos fermentados e que, apesar do seu elevado teor alcoólico, que oscila entre 50 e 60°G.L., é susceptível de ser usado como bebida.

As aguardentes distinguem-se ou diferenciam-se de acordo com o vinho que lhes deu origem, recebendo muitas vezes, nomes específicos. Assim, podemos alinhar a pinga (cana), o rum (melaço), o conhaque (vinho de uva), a grapa (uva), o kirsch (cereja), o quetsh (ameixas), o whisky e o gin (cereais), o pulque (pita), a cidra (maçã), etc.

A composição das aguardentes varia consideravelmente não só com a natureza do mosto, como pela maneira como é conduzido o seu preparo, a raça da levedura empregada na fermentação do mosto, a idade e o sistema de conservação do produto e outros fatores mais.

Em relação à natureza do mosto, é claro que variando a composição deste, tem que variar a composição do vinho e *ipso facto*, a do produto resultante da sua destilação.

Compilando diferentes autores, reunimos no quadro abaixo algumas análises de aguardentes de diversas origens com o fim de focalizar a variação da composição das mesmas.

## QUADRO I

## Composição das Aguardentes

Classe	Alcool % em volume	m/mgrs. de impurezas voláteis em 100 cc. de álcool anidro					Coef. de im- purezas
		Ácidos	Ésteres	Aldeí- dos	Furfu- rol	Alcoóis sup.	
Ag. de péra	64,60	90,1	390,2	10,1	0,5	217,1	708,6
" " de maçã	60,60	96,2	424,5	32,5	1,1	148,3	701,7
" " Borgonha	51,50	104,8	205,9	93,0	0,8	120,0	524,5
" " de Portugal	50,00	259,2	549,1	100,0	0,5	100,0	1.008,8
" " Auvernia	49,7	72,4	272,7	266,0	1,0	243,0	855,1
" " Piemonte	43,11	138,0	323,0	35,5	—	416,5	912,0
Conh. piemontês	49,50	29,0	99,6	57,5	2,9	332,0	521,0
" conegliano	48,40	89,0	161,9	11,7	0,4	234,0	498,9
" sardo	48,15	79,0	199,0	23,8	1,5	249,0	552,3
" francês	47,80	107,7	113,9	28,9	2,1	251,6	504,2
" siciliano	45,41	90,5	160,7	23,8	0,9	239,4	514,3
Rum da Reunião	60,3	77,6	70,4	15,6	1,4	224,0	489,0
" Guadalupe	59,4	78,2	36,9	32,1	1,4	304,0	452,6
" Martinica	56,1	161,4	230,2	30,7	3,0	152,6	566,9
" da Jamaica	52,0	129,2	290,9	24,0	4,7	117,5	566,4
Kirsch	50,0	119,4	281,9	9,9	0,3	135,2	548,7
Quetsch	53,5	251,3	353,5	13,5	0,6	269,7	901,9
Slivovitz	50,0	106,4	123,4	7,6	1,2	30,6	288,2
Uisque	48,5	48,1	56,7	12,2	1,5	296,9	415,6
Gin	43,8	36,2	73,3	7,9	1,2	72,6	219,3

Quando se destila um vinho para obtenção de aguardente, por mais regular que tenha sido a fermentação do mosto e por mais perfeita que seja a operação de destilação, o produto obtido nunca apresenta um sabor agradável, fino, suave ou "redondo".

Este fato, naturalmente se verifica devido a sua concentração alcoólica original muito elevada, a qual comunica à aguardente um sabor seco e ardente, e nunca o sabor ou o aroma que caracterizam as pingas velhas. Em outras palavras, o álcool presente mascara a origem do produto, se de cana, de melão, de cereais ou de frutas.

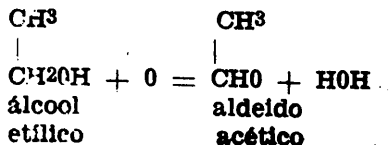
Não é isto que se verifica quando a fermentação foi mal feita ou a destilação mal conduzida. Neste caso, se bem que seja mascarada a origem do vinho destilado, sobressaem aroma e gosto estranhos. Aguardentes cheirando vinagre, môfo ou com gosto de azinhavre são comuns devido a estas causas supra citadas.

Quando a aguardente é recém-distilada, a sua composição é muito diversa da acusada após um período de conservação mais ou menos longo. É que, quando nova, se compõe, principalmente, de água e álcool em proporções variáveis segundo a sua gradação, complementadas por inúmeras outras substâncias em quantidade muito menor, embora importantes, tais como o aldeido acético, o acetal, os ácidos acético, fórmico, butírico, capríco, caprílico e pelargónico, os ésteres, os alcoóis superiores, a glicerina, o furfurol, as bases nitrogenadas e matérias odorantes de funções diversas.

Estas substâncias variam em natureza e proporção com a composição dos mostos, sendo umas, produtos secundários ou acessórios da fermentação; outras são produtos normais e terceiras, originadas durante a destilação dos vinhos. Formadas no vinho, passam no destilado, seja porque seu ponto de ebulição é pouco elevado em consequência da sua maior volatilidade, seja porque formam com o álcool e a água misturas azeotrópicas de natureza diversa, sendo assim arrastadas mecanicamente.

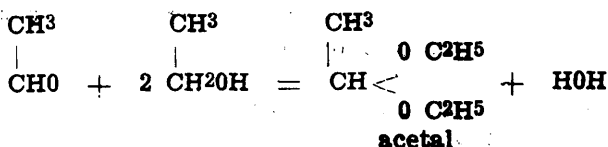
Ao contrário do que se faz nas destilarias que visam a obtenção de álcool industrial, isento de produtos de cabeça e de cauda, naquelas que produzem exclusivamente aguardente, a destilação precisa ser conduzida de tal modo que não se separe apenas o produto de coração, pois nestas condições, a aguardente seria pobre em substâncias "não álcool", cujo conjunto harmonico contribui para maior valor comercial da aguardente, pois empresta ao produto caracteres organolépticos apreciados e exigidos pelos consumidores.

O aldeido acético origina-se, segundo TRILLAT, pela ação oxidante de certas leveduras sobre o álcool :

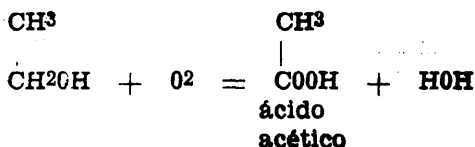


A oxidação do álcool até a formação deste produto volátil secundário ou acessório da fermentação alcoólica, pode se realizar também sobre a influência do ar.

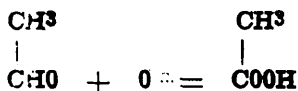
O acetal, resulta da ação do aldeído acético, em determinadas condições sobre o álcool etílico :



O ácido acético tem origem na atividade vital das células das leveduras, podendo ser considerado tanto como um acidente da fermentação (ação de bactéria), como um produto volátil secundário, pois em toda fermentação alcoólica produz-se sempre uma pequena quantidade deste ácido.

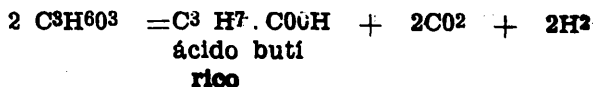
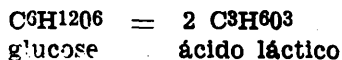


Podemos também admitir a seguinte reação :

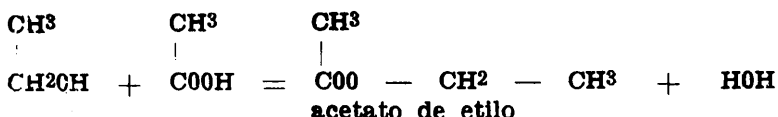


O ácido fórmico, presente em determinadas aguardentes é considerado por muitos autores como um produto normal da fermentação.

Os ácidos butírico, capríco, caprílico, pelargônico, etc., que aparecem nas aguardentes, originam-se sob a influência enzimática de diversos micro-organismos ou pela ação oxidante ao ar

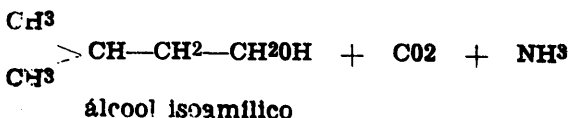
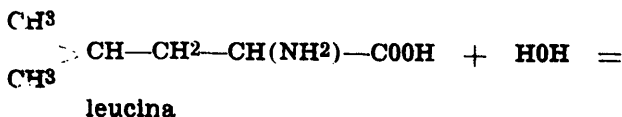


Os ésteres existentes nas aguardentes, provêm da combinação destes ácidos com o álcool ordinário ou com os outros alcoóis que também se produzem durante a fermentação alcoólica.

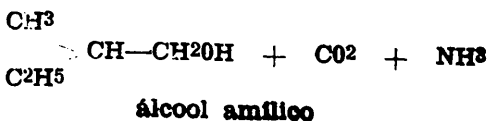
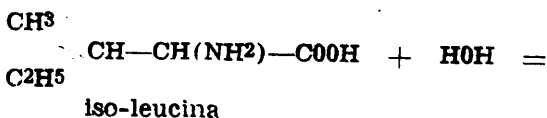


Os homólogos superiores do álcool etílico, cuja presença se constata nas aguardentes, têm sua origem no metabolismo normal de albuminas da levedura viva. Os alcoóis superiores iso-amílico, amílico, iso-butílico, propílico, etc., formados por este processo de hidrólise das proteínas no interior das células da levedura, difundem-se juntamente com o álcool etílico através da membrana celular, no líquido exterior, que desta maneira deles se enriquece.

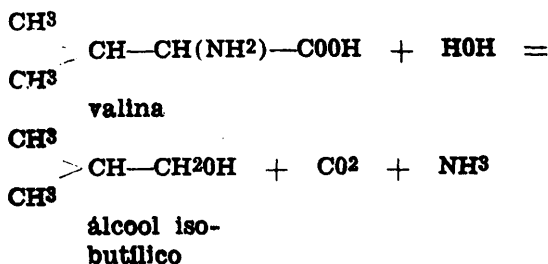
Os distintos alcoóis homólogos superiores provêm de amino-ácidos de constituição perfeitamente determinada. Assim, a leucina produz o álcool iso-amílico :



O álcool amílico ativo é proveniente da iso-leucina :

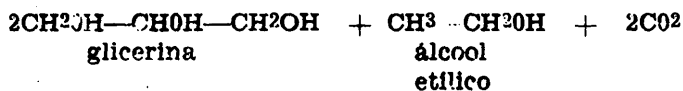
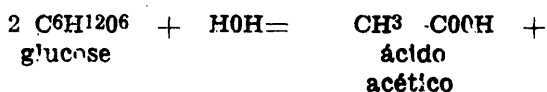
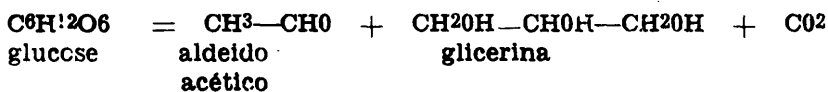


A valina, por adição de água e separação simultânea de amoníaco e anidrido carbônico, produz o álcool iso-butílico :



É provável que os outros alcoóis superiores se formem à custa de outros amino-ácidos das proteínas. Sobre a origem do álcool propílico normal, existem dúvidas ainda : não se precisou se ele deriva do ácido alfa amino-butírico, ou se provém do açúcar.

Trabalhos modernos nos mostram que na fermentação alcoólica a origem da glicerina, como produto normal e fixo, se verifica por dupla decomposição da glucose, de conformidade com as equações seguintes :



O furfurool ou aldeído piromúxico não se encontra em todas as aguardentes novas. Ele é mais comum quando se distilam os vinhos, provenientes de cereais ou muito ricos de hidratos de carbono, a fogo nu.

As bases nitrogenadas existem em todos os produtos alcoólicos, em quantidade muito variável. Elas provém, na maior parte, de acidentes de fabricação e encontram-se em maior quantidade nos mostos muito poluídos de microorganismos ou quando as fermentações são muito impuras.

Pelo envelhecimento, em consequência das múltiplas e complexas reações que se produzem entre estes diversos componentes das aguardentes, as suas qualidades organolépticas

melhoram consideravelmente: adquirem melhor aroma, côr de ouro velho, sabor fino e suave. Como consequência imediata resulta o extraordinário acréscimo do valor comercial do produto.

Não tratamos aqui senão do envelhecimento natural das aguardentes, pois no comércio existem muitas pingas ditas velhas, que envelheceram à toque de fadas, mediante apenas à adição de caramelo... Raríssimas são de fato as que merecem ser chamadas velhas e estas, quando realmente o são, precisam ser vendidas por alto preço, porquanto o envelhecimento é uma operação extremamente cara. O comerciante esperto dos dias de hoje (perdoem a redundância, por saber disso, é que transforma toda sua pinga ordinária e recém-distilada em pinga velha com açúcar queimado, pimenta do reino, etc.

As tentativas honestas que se têm feito para o envelhecimento artificial e rápido das aguardentes têm fracassado quase que por completo, comparativamente à qualidade da aguardente normalmente envelhecida. Não é só por serem honestas que elas têm fracassado (?), mas principalmente porque até hoje não se conhecem com detalhes as modificações que se manifestam entre os componentes naturais das aguardentes, trazidas pelo envelhecimento.

Sabe-se, com certeza, que há profunda alteração no grau alcoólico e no volume originais do produto, ao passo que se supõe, que pela influência dos anos, porções mínimas de produtos secundários se formam, os quais somados aos ésteres principais também originados durante a conservação, é que vão dar às aguardentes velhas, àquele conjunto de qualidades principais, que englobamos com o sugestivo nome de **gosto redondo**.

Já vai longe o número de anos que o professor ROCHA DE ALMEIDA prepara, cataloga e conserva amostras de aguardentes fabricadas na cadeira de Tecnologia da "Luiz de Queiroz", com o fim de estudar o assunto que encabeça o presente trabalho. Entretanto, por razões independentes da sua vontade, a conservação das amostras não pôde ser feita como devia, em vasilhame de madeira, com exceção da número 4. Todas as demais foram conservadas em litros arrolhados com rolha de cortiça não lavada e mantidos deitados sobre prateleiras existentes no porão do laboratório da 8.ª cadeira daquela Escola.

A primeira investigação séria feita neste velho mostruário revelou fatos curiosos que vimos trazer à público, para julgamento daqueles que se interessam por trabalhos de pesquisa deste jaez.

A relação abaixo especifica a natureza dos produtos examinados pelos autores, bem como põe em evidência o número de anos de cada amostra.



**QUADRO II**  
**Protocolo das aguardentes examinadas**

N.º da amostra	Natureza das aguardentes examinadas	Data da fabricação	Idade em meses
1	Aguardente de cana	10- 9-1933	158
2	Aguardente de cana	5-10-1933	157
3	Aguardente de cana	12-10-1933	157
4	Aguardente de cana	12-10-1933	157
5	Aguardente de cana	10- 4-1934	151
6	Aguardente de cana	9- 6-1934	149
7	Aguardente de cana	8- 9-1934	146
8	Aguardente de caninha	2- 9-1934	146
9	Aguardente de pera	1- 5-1934	150
10	Aguardente de pera	2- 5-1934	150
11	Aguardente de pera	9- 5-1934	150
12	Aguardente de pera	8- 6-1934	149
13	Aguardente de cana : variedade Co. 312	2- 8-1936	124
14	Aguardente de cana : variedade POJ 979	18- 8-1936	124
15	Aguardente de cana : variedades 312 e 979	19- 8-1936	124
16	Aguardente de cana : variedade Co. 281	21- 8-1936	124
17	Aguardente de cana : variedade POJ 36	21- 8-1936	124
18	Aguardente de cana : variedade POJ 2883	23- 8-1936	124
19	Aguardente de cana : variedade POJ 2725	24- 8-1936	124
20	Aguardente de cana : variedade POJ 2714	25- 8-1936	124
21	Aguardente de cana : variedade POJ 2714 V	25- 8-1936	124
22	Aguardente de cana : variedade Co. 312	25- 8-1936	124
23	Aguardente de cana : variedade F 4	25- 8-1936	124
24	Aguardente de cana : variedade POJ 2878	26- 8-1936	124
25	Aguardente de cana : variedade POJ 2878	26- 8-1936	124
26	Aguardente de cana : variedade POJ 2878	26- 8-1936	124
27	Aguardente de cana : variedade POJ 2878	27- 8-1936	124
28	Aguardente de cana : variedade POJ 979	29- 8-1936	124
29	Aguardente de cana : variedade Co. 313	5- 9-1936	123
30	Aguardente de cana	Agosto/1937	112
31	Aguardente de cana	Agosto/1937	112
32	Aguardente de cana	Agosto/1937	112
33	Aguardente de cana	Agosto/1937	112
34	Aguardente de cana	Agosto/1937	112
35	Aguardente de cana	Agosto/1937	112
36	Aguardente de cana com extrato de carvalho	4- 6-1945	17
37	Aguardente de cana desodorizada e tratada com sacarose e glicerina	15- 6-1945	17
38	Aguardente de cana desodorizada e tratada com sacarose e glicerina	15- 6-1945	17
39	Pinga de cana, sem tratamento	Junho/1946	6
40	Pinga de cana, sem tratamento	Junho/1946	6
41	Pinga n.º 40, depois de arejada e tratada com glicerina	Junho/1946	6
42	Pinga n.º 41, depois de novamente arejada e tratada com sacarose	Junho/1946	6
43	Aguardente de banana	Maió/1946	7
44	Aguardente de cana envelhecida	?	?

Os elementos estudados pelos autores nas aguardentes acima protocoladas foram os seguintes, que serão examinados pela ordem :

- 1 — côr;
- 2 — redução de volume;
- 3 — alteração do grau alcoólico;
- 4 — peso específico;
- 5 — extrato;
- 6 — acidez;
- 7 — ésteres;
- 8 — alcoóis superiores;
- 9 — aldeídos;
- 10 — furfurol;
- 11 — coeficiente de impurezas.

### 1 — CÔR DAS AGUARDENTES

Pela distilação do vinho as aguardentes saem absolutamente incolores e assim se manterão indefinidamente se forem conservadas em recipientes de vidro com rolha esmerilhada, bem cheios. É que neste caso não se passam entre os componentes das aguardentes os mesmos fenômenos de oxidação e solubilização de matérias extrativas que se verificam quando envelhecem em vasilhame de madeira ou tamponado com rolha de cortiça.

Aliás, não é obrigatória a mudança de côr para caracterizar uma aguardente velha, pois muitas há, até, que o comércio exige sejam incolores. É o caso da grande maioria das aguardentes de frutas.

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, as trocas gasosas indispensáveis aos fenômenos inerentes ao envelhecimento se realizam com relativa facilidade e as matérias solúveis extraídas colo-



rem a aguardente, que adquire então a côr de ouro velho característica.

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 côr da aguardente nelas conservada não se altera. Dá-se o mesmo quando se conservam as aguardentes em toneis 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.

Como por via de regra, no comércio das bebidas alcoólicas se costuma julgar uma pinga velha primeiramente pela côr, é que se originou o hábito de colorir a pinga nova, artificialmente com caramelo cu, então, pela adição, dentro dos toneis, de pedaços de madeiras ricas em matérias extrativas, com o fim de satisfazer a exigência do consumidor.

Sem dúvida alguma 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 côr característica e um aroma todo especial, muito suave. Os conhaques, por exemplo, precisam ser, obrigatoriamente, envelhecidos em recipientes de carvalho.

Para medir a intensidade da côr das aguardentes ensaiadas, servimo-nos do seguinte método analítico: preparámos com caramelo uma solução padrão que melhor nos pareceu corresponder à côr de ouro velho, bem típica das aguardentes envelhecidas naturalmente. Com êste padrão, que representa o n.º 50 do gráfico I, organizámos uma escala de côres, em que cada amostra representava um padrão numérico proporcional à intensidade da coloração. Pudemos assim estabelecer a comparação colorimétrica ponderal de tôdas as amostras examinadas, cujos resultados resumimos no quadro abaixo e ilustramos no gráfico I.

## QUADRO III

## Variação da cor das aguardentes

Número da amostra	Intensidade da cor	Número da amostra	Intensidade da cor	Número da amostra	Intensidade da cor
1	53,5	13	47,0	30	35,0
2	55,0	14	46,5	31	35,5
3	62,5	15	50,5	32	35,5
4	270,0	16	53,0	33	35,0
		17	48,0	34	34,5
Média	57,00	18	52,5	35	35,5
		19	53,5	Média	35,16
5	53,0	20	54,5		
6	53,0	21	50,0	36	26,0
7	55,0	22	47,5	37	40,0
8	52,5	23	54,5	38	32,5
9	49,0	24	45,0	Média	39,25
10	49,5	25	45,5		
11	50,0	26	45,0	39	19,0
12	48,5	27	46,00	40	20,0
		28	48,0	41	25,0
Média	51,31	29	40,5	42	40,0
		Média	48,66	43	10,0
				Média	22,8
				44	60,5

Pelo exame destes dados podemos tirar as seguintes conclusões :

- 1 — a cor, por si só, não serve como critério seguro para julgamento da idade de uma aguardente;
- 2 — pelo envelhecimento as aguardentes sempre adquirem certa coloração, desde que o vasilhame usado seja apropriado, e cuja intensidade é variável com o tempo de conservação e com a natureza do vasilhame utilizado;
- 3 — resultados iguais ou mais intensos se conseguem pela adição de extrato de carvalho à aguardente recentemente destilada.

A primeira conclusão é evidente. Para julgar do seu acerto, basta ver como são dispares os resultados apresentados pe-

las amostras das aguardentes examinadas. Amostra com 12 anos, como a número 7; com 10 anos, como as de número 20 e 23, apresentam-se mais coloridas que a amostra 1 de 13 anos. Mais chocante é o resultado da amostra 42, que com 1 ano é mais colorida que tôdas as amostras de 9 anos. Igualmente é interessante o exame das aguardentes de números 13 e 29, que com 10 anos de idade, se apresentam muito diversamente coloridas.

Pelo exame dos resultados que ora apresentamos, abre-se mais um campo aos estudiosos com a pergunta — Terá a variedade de cana alguma influência sôbre a coloração da aguardente envelhecida? Pelo que mostra o nosso gráfico, parece que sim, isto é, que a coloração adquirida pelas aguardentes depois de certo tempo de conservação é também uma questão varieta! Resta pesquisar êsse fato. Aliás, é de se supor que o fato seja verdadeiro, uma vez que na fabricação da aguardente, a questão da variedade de cana, tem notável influência. Nos nossos estudos realizados anualmente na “Luiz de Queiroz” em Piracicaba, estamos cansados de verificar tal fato, não só em relação à facilidade da fermentação, como na resistência do pé de fermentação, bem como no rendimento e na qualidade da aguardente produzida. Assim, a CP 27/139 e a POJ 2727, são indiscutivelmente muito superiores à Co. 290, neste particular. Todo fabricante de aguardente sabe bem das dificuldades que a fermentação do caldo da Co 290 acarreta quase todos os anos.

Tôdas as aguardentes adquirem maior ou menor intensidade de cor pelo envelhecimento. Pode-se dizer, sem medo de errar que se se fizer a conservação das aguardentes 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 da coloração vai depender estreitamente da natureza de madeira de que é feito o vasilhame e das condições de armazenamento.

Eliminando-se os extremos apresentados pelas amostras 4 e 36, e tomando-se a média por idade de conservação, verifica-se o acerto da nossa segunda conclusão. De fato, verifica-se que com :

13 anos a intensidade é de .....	57,00;
12 anos a intensidade é de .....	51,31;
10 anos a intensidade é de .....	48,66;
9 anos a intensidade é de .....	35,16;
1 ano a intensidade é de .....	39,25;
menos de 1 ano a intensidade é de .....	22,80.

Os dados mostram evidentemente que à medida que a aguardente envelhece ela se torna mais colorida. A aparente contradição no caso das aguardentes de 1 ano, reside no fato de que as amostras 37 e 38 foram edulcoradas, o mesmo se dando com as amostras 41 e 42.

Que a intensidade da cor é influenciada pelo sistema de conservação e pelo tratamento artificial a que se submeter a aguardente, não resta a menor dúvida. É bastante observar as duas amostras 4 e 42 intensamente coloridas. A primeira foi conservada durante 13 anos em barril de madeira e a segunda foi tratada com extrato de carvalho, razão porque, apesar de ser esta última incomparavelmente mais nova, acusa uma intensidade de coloração extraordinariamente mais alta. O mesmo se verifica com as amostras 37, 38, 41 e 42 que foram adicionadas de certa quantidade de açúcar e de glicerina.

## 2 — REDUÇÃO DO VOLUME

Todos os fenômenos de envelhecimento das aguardentes são acompanhados pela diminuição do seu volume, que se dá de maneira contínua e lenta.

Naturalmente, a maior ou menor rapidez desta diminuição de volume ou intensidade de evaporação está diretamente condicionada à natureza do vasilhame usado na conservação da aguardente.

Se for feita em vasilhame de vidro, com rolha esmerilhada, naturalmente o volume manter-se-á indefinidamente inalterado, pois não há perdas por evaporação.

Se 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.

Nos recipientes de madeira, a diminuição do volume é mais regular, dependendo natural e logicamente de inúmeras causas, que aliás são causas comuns a todo vasilhame :

1 — porosidade do vasilhame;

- 2 — capacidade, forma, perfeição da construção e estado de conservação;
- 3 — temperatura, estado higrométrico e condições de ventilação.

É bom que se frise novamente que 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 interno para o exterior através da madeira.

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.

Justamente por ser a madeira de capital importância no envelhecimento das aguardentes e, por ser impraticável o uso do carvalho no nosso país, é que resolvemos verificar se alguma das espécies de essências florestais, indígenas ou exóticas existentes no Brasil, oferece as condições necessárias para a fabricação de vasilhame para a conservação de aguardente. Iniciamos já as nossas observações com a araruva e o amendoim.

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 destilado ao transporte. Naturalmente quanto mais finas e porosas forem as aduelas, mais ativo será o fenômeno físico da evaporação do álcool e da água e das trocas gasosas.

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, quando 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 do depósito, cujo piso deve estar ao nível do solo. A mesma razão determina a preferência da escolha da forma do vasilhame.



O recipiente, dadas 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 formarem.

Quando novos os barris 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 predomina o tanino e matérias afins, bem como substâncias sápidas intermediárias. Estas substâncias quando em excesso dão gosto 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. Escocada, lava-se o recipiente várias vezes com água quente e depois com água fria.

O local ou depósito para o armazenamento dos recipientes que contêm 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 seja a ventilação controlável.

Naturalmente, quando todas as condições acima mencionadas se harmonizam 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.

A determinação da redução do volume das aguardentes examinadas foi feita por medição direta, obtendo-se os seguintes dados, que serviram para a construção do gráfico II.

## QUADRO IV

## Redução do volume das aguardentes

Número da amostra	Redução de volume %	Número da amostra	Redução de volume %	Número da amostra	Redução de volume %
1	13,6	13	8,0	30	7,0
2	19,9	14	6,9	31	6,7
3	22,5	15	7,5	32	6,4
4	38,0	16	11,2	33	5,9
		17	12,4	34	4,3
Média	18,66	18	32,0	35	6,0
		19	12,3	Média	6,05
5	9,4	20	13,0		
6	10,2	21	8,2	36	1,1
7	9,6	22	7,5	37	1,2
8	12,6	23	11,7	38	1,2
9	11,5	24	8,3	Média	1,23
10	29,7	25	3,5		
11	30,2	26	9,9	39	0,1
12	15,6	27	8,5	40	0,1
		28	7,8	41	0,2
Média	16,10	29	7,8	42	0,1
				43	0,2
		Média	9,91	Média	0,14
				44	30,6

Como se pode verificar, a diminuição do volume foi relativamente pequena, porquanto as amostras não foram conservadas em barris e sim em litros arrolhados com rolhas de cortiça mantidos horizontalmente no porão do laboratório de Tecnologia, onde a temperatura raramente ultrapassa de 20°C. Mesmo assim, as médias revelam claramente que à medida que os anos caminham a redução do volume não estaciona. É o que acusam os dados abaixo:

Idade em anos

Redução do volume%

13	18,66
12	16,10
10	9,91
9	6,05
1	1,23
menos de 1	0,14

No cálculo da média das-aguardentes de 13 anos não computámos a amostra 4 que foi conservada em barril de madeira.

Em algumas amostras, como as de número 3, 10, 11, 17, 18 e 20, provavelmente devido ao uso de rolhas mais porosas, a perda foi mais sensível, ultrapassando a média geral de cada série. Razões contrárias, determinaram nas amostras 1, 5, 9, 14 e 34 uma diminuição de volume muito inferior à média. Pelos dados obtidos pode-se admitir uma perda média de volume oscilando ao redor de 1 a 1,5%, anualmente, quando a conservação se faz em litros, sendo cerca de 5 vezes maior quando a conservação se faz em barris de madeira.

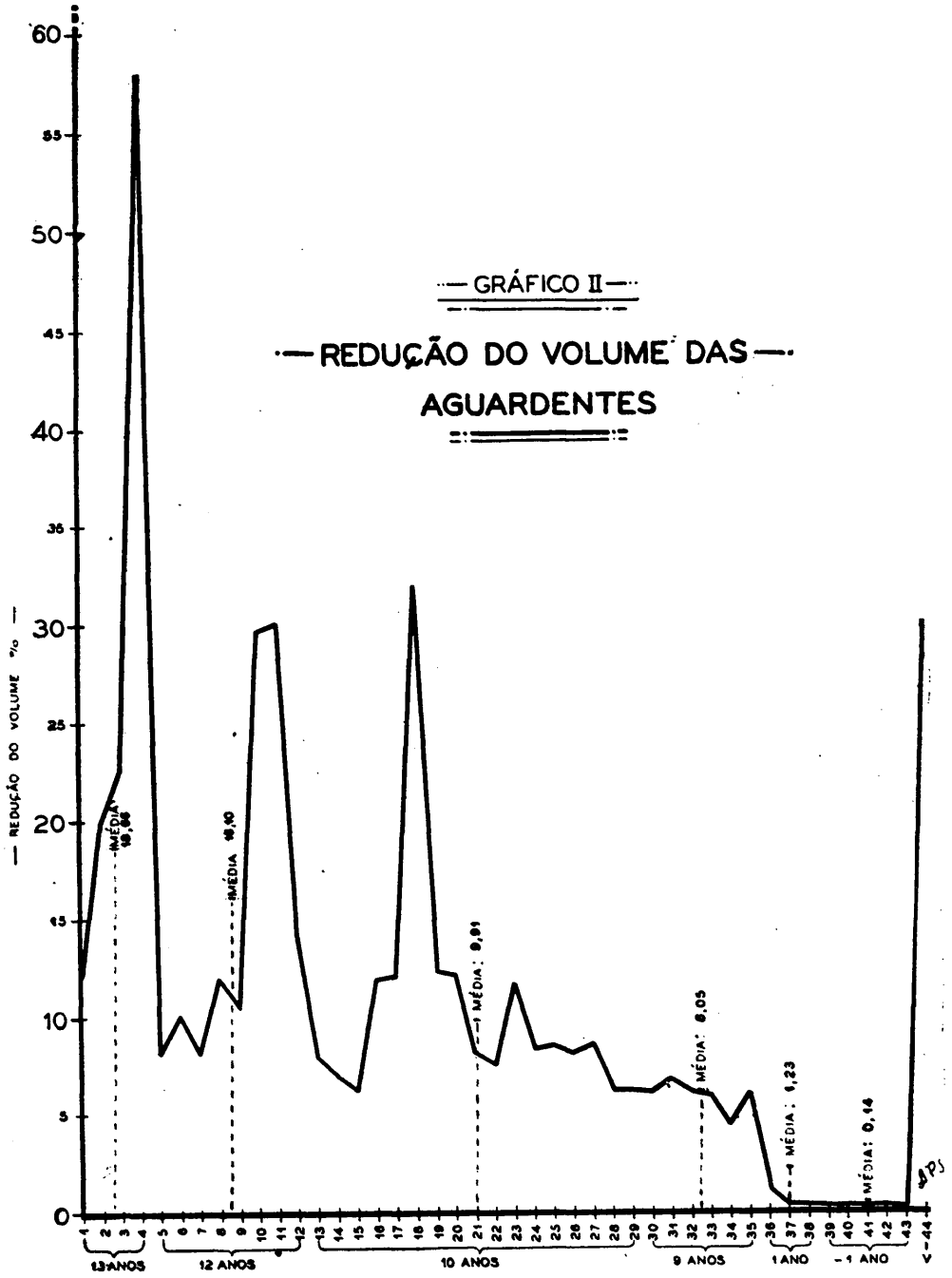
A maior perda se verificou na amostra 4, conservada em barril de 100 litros, onde a diminuição do volume atingiu a 58%, apesar de mantida nas mesmas condições outras das demais amostras. A causa desta maior evaporação reside na maior superfície de exposição ao ar em relação aos litros e à porosidade da madeira.

Esta diminuição do volume que sempre se verifica na prática, pois aqui nunca se faz conservação em recipientes de vidro e sim em toneis de madeira, é uma das causas mais ponderáveis que justificam plenamente a elevada majoração que sofre o preço das pingas realmente velhas.

### 3 — ALTERAÇÃO DO GRAU ALCOÓLICO

Pela evaporação da água e do álcool origina-se uma diminuição do volume da aguardente contida nos recipientes de envelhecimento, enquanto que a graduação alcoólica é profundamente afetada.

O álcool e a água não se evaporam com a mesma intensidade ou na mesma proporção. O fenómeno da redução do grau alcoólico experimentado pelas aguardentes em conservação se torna bem compreensível se atendermos que a aguardente é uma mistura hidroalcoólica, cuja graduação sempre levamos até 55°G. L. Sendo o álcool muito mais volátil do que a água, é natural que ele se evapore em primeiro lugar. É devido a esta perda de álcool por evaporação através das paredes dos recipientes que a aguardente, à medida que vai envelhecendo, se torna cada vez mais fraca. Naturalmente isso vai depender estreitamente das condições do ambiente onde se depositam os toneis para envelhecimento, se úmido ou seco.



----- NÚMERO DAS AGUARDENTES EXAMINADAS. -----

Não quer isto 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 a redução do grau alcoólico ultrapasse certo limite, que podemos fixar nas vizinhanças de 40° C. L. É que, 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°G. L., pois nestas condições, mesmo com um envelhecimento demorado, não se tornarão insípidas.

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.

No presente estudo, consideramos como ponto de partida, para maior facilidade de comparação, que todas as amostras foram postas a envelhecer com 55°G. L., o que equivale a uma densidade de 0,92953 a 15°C. Na realidade isso não é bem a expressão da verdade, pois nem sempre foi tomada a precaução acima com rigor, fazendo-se apenas a correção da temperatura na leitura acusada pelo alcoômetro, sem corrigir a graduação alcoólica posteriormente com "cabeceira" ou água fraca, quando esta graduação acusava apenas uma leve diferença para menos ou para mais. No entanto, assim admitimos porque essa sempre foi a nossa norma de distillar e, o nosso escopo é apenas mostrar que de fato há queda no grau alcoólico das aguardentes durante o envelhecimento.

O método analítico seguido na determinação da graduação alcoólica foi o da distilação de 100 cc. de aguardente, em cujo destilado, depois de resfriado, foi determinada a densidade de 15°C com a balança Mohr-Westphal (Fig. 1). Por meio da Tabela I obtivemos a correspondência entre a densidade e o grau alcoólico, expresso em volume e em peso.

BALANCA DE MOHR-WESTPHAL  
(1.1267)

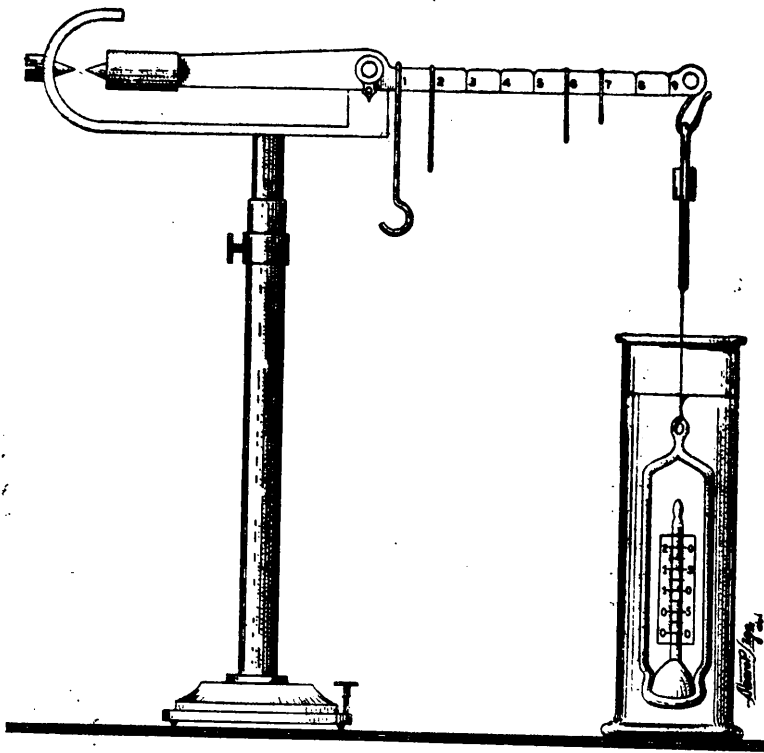


Fig. 1

TABELA I

Tabela de pesos específicos a 15°/15°C e suas correspondentes percentagens de álcool em peso e em volume à temperatura de 15° Centígrados

% de álcool em peso	% de álcool em volume	Peso específico a 15°/15° C	% de álcool em peso	% de álcool em volume	Peso específico a 15°/15° C	% de álcool em peso	% de álcool em volume	Peso específico a 15°/15° C
19,00	23,27	0,97288	21,00	25,65	0,97043	22,81	27,80	0,9681
19,07	23,35	8	21,03	25,69	4	22,89	27,89	0,9680
19,16	23,46	7	21,11	25,78	3	22,97	27,98	79
19,24	23,56	6	21,19	25,87	2	23,00	28,02	0,96786
19,32	23,65	5	21,26	25,97	1	23,04	28,07	8
19,40	23,75	4	21,34	26,06	0,9700	23,12	28,16	7
19,48	23,84	3	21,42	26,15	0,9699	23,19	28,25	6
19,56	23,94	2	21,50	26,25	8	23,27	28,35	5
19,73	24,14	0,9720	21,57	26,33	7	23,35	28,44	4
19,81	24,24	19	21,65	26,43	6	23,42	28,53	3
19,89	24,33	8	21,73	26,52	5	23,50	28,61	2
19,97	24,43	7	21,80	26,60	4	23,57	28,70	1
20,00	24,46	0,97167	21,88	26,70	3	23,65	28,79	0,9670
20,05	24,52	6	21,96	26,79	2	23,73	28,88	69
20,13	24,62	5	22,00	26,86	16	23,80	28,97	8
20,22	24,73	4	22,04	26,89	1	23,88	29,06	7
20,30	24,82	3	22,12	26,99	0,9690	23,95	29,14	6
20,38	24,92	2	22,20	27,08	0,9689	24,00	29,20	0,96853
20,46	25,01	1	22,27	27,16	8	24,03	29,24	5
20,54	25,11	0,9710	22,35	27,26	7	24,10	29,32	4
20,62	25,22	09	22,43	27,35	6	24,17	29,40	3
20,71	25,31	8	22,50	27,43	5	24,24	29,49	2
20,78	25,39	7	22,58	27,53	4	24,32	29,58	1
20,86	25,49	6	22,66	27,62	3	24,39	29,66	0,9660
20,95	25,59	5	22,73	27,70	2	24,46	29,74	59

TABELA I (Continuação)

% de álcool em peso	% de álcool em volume	Pêso específico a 15°/15° C	% de álcool em peso	% de álcool em volume	Pêso específico a 15°/15° C	% de álcool em peso	% de álcool em volume	Pêso específico a 15°/15° C
24,53	29,82	8	26,47	32,09	1	28,30	34,22	4
24,60	29,91	7	26,54	32,18	0,9630	28,36	34,29	3
24,68	30,00	6	26,61	32,26	29	28,43	34,37	2
24,75	30,08	5	26,68	32,34	8	28,49	34,44	1
24,82	30,16	4	26,75	32,42	7	28,56	34,52	0,9600
24,89	30,25	3	26,82	32,50	6	28,63	34,60	0,9599
24,97	30,34	2	26,89	32,58	5	28,69	34,67	8
25,00	30,37	0,96517	26,96	32,66	4	28,76	34,75	7
25,04	30,42	1	27,00	32,71	0,96233	28,82	34,81	6
25,11	30,50	0,9650	27,02	32,73	3	28,89	34,89	5
25,18	30,58	0,9649	27,09	32,82	2	28,96	34,98	4
25,25	30,66	8	27,16	32,90	1	29,00	35,03	32
25,32	30,75	7	27,23	32,98	0,9620	29,02	35,05	3
25,39	30,83	6	27,29	33,05	19	29,09	35,13	2
25,46	30,91	5	27,36	33,13	8	29,15	35,20	1
25,54	31,00	4	27,43	33,21	7	29,21	35,27	0,9590
25,61	31,09	3	27,50	33,29	6	29,28	35,34	0,9589
25,68	31,17	2	27,57	33,37	5	29,34	35,41	0,9588
25,75	31,25	1	27,63	33,44	4	29,40	35,48	7
25,82	31,34	0,9640	27,70	33,52	3	29,47	35,56	6
25,89	31,42	0,9639	27,77	33,60	2	29,53	35,63	5
25,97	31,51	8	27,84	33,68	1	29,59	35,70	4
26,00	31,54	77	27,91	33,76	0,9610	29,66	35,78	3
26,04	31,59	7	27,97	33,83	09	29,72	35,86	2
26,11	31,67	6	28,00	33,87	0,96085	29,78	35,92	1
26,18	31,76	0,9635	28,03	33,90	8	29,85	36,00	0,9580
26,25	31,84	4	28,10	33,98	7	29,91	36,07	0,9579
26,32	31,92	3	28,16	34,05	6	29,97	36,14	8
26,39	32,00	2	28,23	34,14	5	30,00	36,17	75



TABELA I (Continuação)

% de álcool em peso	% de álcool em volume	Pêso específico a 15°/15° C	% de álcool em peso	% de álcool em volume	Pêso específico a 15°/15° C	% de álcool em peso	% de álcool em volume	Pêso específico a 15°/15° C
30,03	36,21	7	31,75	38,17	0,9549	33,34	39,97	2
30,09	36,28	6	31,81	38,24	8	33,40	40,04	1
30,16	36,36	5	31,87	38,30	7	33,46	40,10	0,9520
30,22	36,42	4	31,93	38,37	6	33,51	40,16	0,9519
30,28	36,49	3	31,99	38,44	5	33,57	40,23	8
30,34	36,56	2	32,00	38,45	49	33,63	40,30	7
30,40	36,63	1	32,05	38,51	4	33,69	40,36	6
30,47	36,71	0,9570	32,11	38,58	3	33,74	40,41	5
30,54	36,79	0,9569	32,17	38,64	2	33,80	40,48	4
30,60	36,86	8	32,23	38,71	0,9541	33,86	40,55	3
30,66	36,93	7	32,29	38,78	0,9540	33,91	40,61	2
30,72	37,00	6	32,35	38,85	0,9539	33,97	40,67	1
30,79	37,08	5	32,40	38,90	8	34,00	40,71	0,95105
30,85	37,15	4	32,46	38,97	7	34,03	40,74	0,9510
30,91	37,22	3	32,52	39,04	6	34,08	40,80	0,9509
30,97	37,28	2	32,58	39,11	5	34,14	40,86	8
31,00	37,31	14	32,64	39,18	4	34,19	40,92	7
31,03	37,35	1	32,70	39,24	3	34,25	40,99	6
31,09	37,42	0,9560	32,75	39,30	2	34,30	41,05	5
31,15	37,49	0,9559	32,81	39,37	1	34,36	41,11	4
31,21	37,55	8	32,87	39,44	0,9530	34,41	41,17	3
31,27	37,62	7	32,93	39,51	0,9529	34,47	41,23	22
31,33	37,69	6	32,99	39,57	8	34,52	41,29	1
31,39	37,76	5	33,00	39,59	79	34,58	41,35	0,9500
31,45	37,83	4	33,05	39,64	7	34,64	41,42	0,9499
31,51	37,90	3	33,11	39,71	6	34,69	41,48	8
31,57	37,97	2	33,17	39,78	5	34,75	41,55	7
31,63	38,03	1	33,23	39,84	4	34,80	41,60	6
31,69	38,10	0,9550	33,28	39,90	3	34,86	41,67	5

Envelhecimento das aguardentes

TABELA I (Continuação)

% de álcool em peso	% de álcool em volume	Pêso específico a 15°/15° C	% de álcool em peso	% de álcool em volume	Pêso específico a 15°/15° C	% de álcool em peso	% de álcool em volume	Pêso específico a 15°/15° C
34,92	41,74	4	36,40	43,39	7	37,89	45,03	0,9439
34,98	41,80	0,9493	36,46	43,45	6	37,94	45,08	8
35,00	41,83	24	36,51	43,50	5	37,99	45,13	7
35,03	41,86	2	36,56	43,56	4	38,00	45,14	69
35,09	41,93	1	36,62	43,63	3	38,05	45,20	6
35,14	41,99	0,9490	36,67	43,68	2	38,10	45,26	5
35,20	42,05	0,9489	36,72	43,74	1	38,15	45,31	4
35,25	42,11	8	36,78	43,80	0,9460	38,20	45,36	3
35,31	42,17	7	36,83	43,86	0,9459	38,25	45,42	2
35,36	42,23	6	36,88	43,92	8	38,31	45,49	1
35,42	42,30	5	36,94	43,98	7	38,36	45,54	0,9430
35,47	42,35	4	36,99	44,03	6	38,41	45,59	0,9429
35,53	42,42	3	37,00	44,05	59	38,46	45,65	8
35,58	42,48	2	37,05	44,10	5	38,51	45,71	7
35,64	42,54	1	37,10	44,16	4	38,57	45,77	6
35,69	42,60	0,9480	37,15	44,21	3	38,62	45,83	5
35,75	42,66	0,9479	37,20	44,27	2	38,67	45,88	4
35,80	42,72	8	37,25	44,32	1	38,72	45,94	3
35,86	42,78	7	37,30	44,38	0,9450	38,77	45,99	2
35,91	42,84	6	37,35	44,43	0,9449	38,82	46,04	1
35,97	42,90	5	37,40	44,49	8	38,88	46,11	0,9420
36,00	42,94	45	37,46	44,55	7	38,93	46,16	0,9419
36,03	42,98	4	37,51	44,60	0,9446	38,98	46,22	8
36,08	43,03	3	37,56	44,66	5	39,00	46,24	76
36,14	43,10	2	37,61	44,72	4	39,03	46,27	7
36,19	43,15	1	37,67	44,78	3	39,09	46,34	6
36,24	43,21	0,9470	37,73	44,85	2	39,14	46,39	5
36,30	43,27	0,9469	37,78	44,90	1	39,19	46,44	4
36,35	43,33	8	37,83	44,96	0,9440	39,24	46,50	3

TABELA I (Continuação)

% de álcool em peso	% de álcool em volume	Pêso específico a 15°/15° C	% de álcool em peso	% de álcool em volume	Pêso específico a 15°/15° C	% de álcool em peso	% de álcool em volume	Pêso específico a 15°/15° C
39,30	46,57	2	40,75	48,14	3	42,13	49,62	5
39,35	46,62	1	40,80	48,19	2	42,18	49,67	4
39,40	46,68	0,9410	40,85	48,25	1	42,23	49,72	3
39,45	46,73	0,9409	40,90	48,30	0,9380	42,28	49,78	2
39,50	46,79	3	40,95	48,35	0,9379	42,33	49,83	1
39,55	46,84	7	41,00	48,40	8	42,37	49,87	0,9350
39,60	46,89	6	41,05	48,46	7	42,42	49,93	0,9349
39,65	46,95	5	41,10	48,51	6	42,47	49,98	3
39,70	47,01	4	41,15	48,54	5	42,52	50,03	7
39,75	47,06	3	41,20	48,62	4	42,57	50,09	6
39,80	47,11	2	41,25	48,67	3	42,62	50,14	5
39,85	47,17	1	41,30	48,72	2	42,66	50,19	4
39,90	47,22	0,9400	41,35	48,78	1	42,71	50,24	3
39,95	47,27	0,9399	41,40	48,83	0,9370	42,76	50,29	2
40,00	47,33	0,9398	41,45	48,89	9	42,81	50,34	1
40,05	47,38	7	41,50	48,94	8	42,86	50,40	0,9340
40,10	47,44	6	41,54	48,99	7	42,91	50,45	0,9339
40,15	47,49	5	41,59	49,03	6	42,96	50,50	8
40,20	47,54	4	41,64	49,09	5	43,00	50,54	72
40,25	47,60	3	41,69	49,15	4	43,01	50,56	7
40,30	47,66	2	41,74	49,20	3	43,06	50,61	6
40,35	47,71	1	41,79	49,25	2	43,11	50,67	5
40,40	47,76	0,9390	41,84	49,31	1	43,16	50,72	4
40,45	47,82	0,9389	41,89	49,36	0,9360	43,21	50,77	3
40,50	47,87	8	41,94	49,41	0,9359	43,25	50,81	2
40,55	47,92	7	41,99	49,47	8	43,30	50,86	1
40,60	47,98	6	42,00	49,48	78	43,35	50,91	0,9330
40,65	48,03	5	42,03	49,51	7	43,40	50,97	0,9329
40,70	48,08	4	42,08	49,56	6	43,45	51,02	8

Envelhecimento das aguardentes

TABELA I (Continuação)

% de álcool em peso	% de álcool em volume	Pêso específico a 15°/15°C	% de álcool em peso	% de álcool em volume	Pêso específico a 15°/15°C	% de álcool em peso	% de álcool em volume	Pêso específico a 15°/15°C
43,50	51,07	7	44,83	52,48	0,9299	46,11	53,82	2
43,54	51,12	3	44,87	52,52	8	46,16	53,87	1
43,59	51,17	5	44,92	52,58	7	46,20	53,92	0,9270
43,64	51,22	4	44,97	52,62	6	46,25	53,97	0,9269
43,69	51,27	3	45,00	52,66	54	46,29	54,01	8
43,74	51,33	2	45,02	52,68	5	46,34	54,06	7
43,78	51,37	1	45,07	52,74	4	46,38	54,10	6
43,83	51,43	0,9320	45,12	52,79	3	46,42	54,15	5
43,88	51,48	0,9319	45,16	52,83	2	46,47	54,20	4
43,93	51,53	3	45,21	52,88	1	46,52	54,25	3
43,97	51,57	7	45,26	52,93	0,9290	46,56	54,29	2
44,00	51,60	64	45,31	52,99	0,9289	46,61	54,34	1
44,02	51,62	3	45,35	53,03	8	46,65	54,38	0,9260
44,07	51,68	5	45,40	53,08	7	46,70	54,43	0,9259
44,12	51,73	4	45,45	53,13	6	46,74	54,48	8
44,16	51,78	3	45,50	53,18	5	46,79	54,53	7
44,21	51,83	2	45,55	53,23	4	46,83	54,57	6
44,26	51,89	1	45,59	53,28	3	46,88	54,62	5
44,31	51,94	0,9310	45,64	53,34	2	46,92	54,66	4
44,35	51,98	0,9309	45,69	53,39	1	46,97	54,71	0,9253
44,40	52,03	8	45,73	53,44	0,9280	47,00	54,75	27
44,45	52,09	7	45,78	53,49	0,9279	47,02	54,76	2
44,50	52,14	6	45,83	53,54	8	47,07	54,82	1
44,54	52,18	5	45,87	53,58	7	47,11	54,86	0,9250
44,59	52,24	4	45,92	53,63	6	47,16	54,91	0,9249
44,64	52,28	3	45,97	53,68	5	47,21	54,96	8
44,69	52,34	2	46,00	53,71	42	47,26	55,01	7
44,73	52,38	0,9301	46,02	53,73	4	47,30	55,06	6
44,78	52,43	0,9300	46,07	53,78	3	47,35	55,11	5

TABELA I (Conclusão)

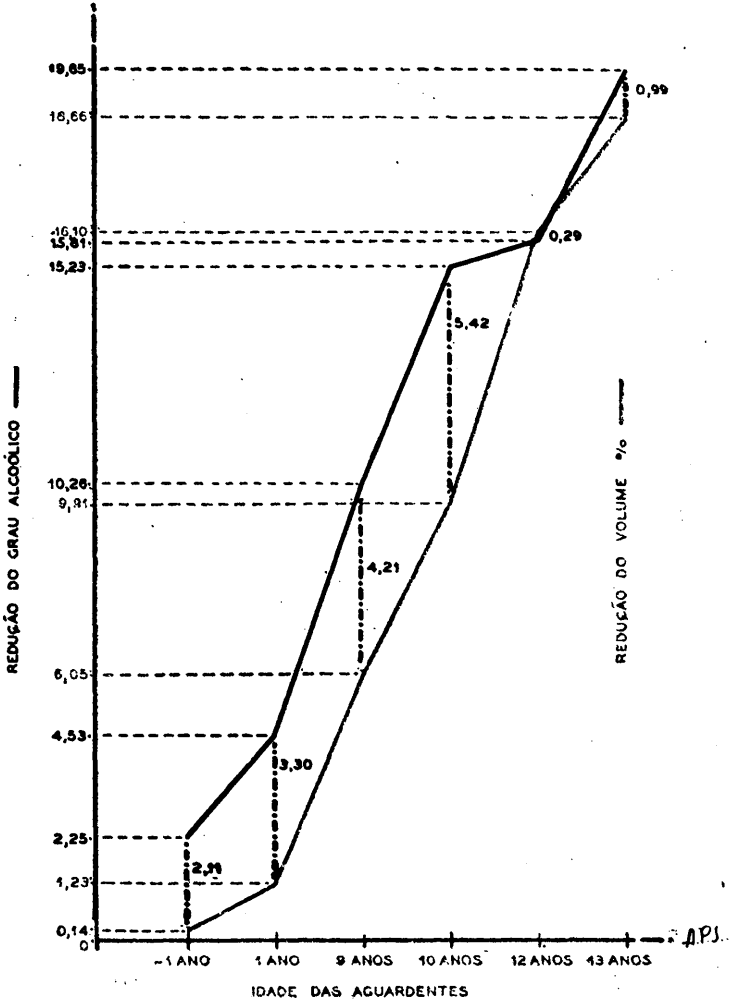
% de álcool em peso	% de álcool em volume	Pêso específico a 15°/15°C	% de álcool em peso	% de álcool em volume	Pêso específico a 15°/15°C	% de álcool em peso	% de álcool em volume	Pêso específico a 15°/15°C
47,40	55,16	4	48,74	56,54	5	50,01	57,84	7
47,45	55,21	3	48,79	56,59	4	50,05	57,88	6
47,49	55,25	2	48,84	56,64	3	50,10	57,93	5
47,54	55,31	1	48,88	56,69	2	50,14	57,97	4
47,59	55,36	0,9240	48,93	56,74	1	50,19	58,02	3
47,64	55,41	0,9239	48,97	56,78	0,9210	50,23	58,07	2
47,68	55,45	8	49,00	56,81	0,9209	50,28	58,12	1
47,73	55,50	7	49,01	56,82	92	50,32	58,16	0,9180
47,78	55,55	6	49,05	56,86	8	50,37	58,21	0,9179
47,82	55,59	5	49,10	56,91	7	50,41	58,25	8
47,86	55,64	4	49,14	56,95	0,9206	50,46	58,30	7
47,91	55,69	3	49,19	57,00	5	50,51	58,35	6
47,96	55,74	2	49,29	57,05	4	50,56	58,40	5
48,00	55,78	11	49,28	57,09	3	50,60	58,44	4
48,01	55,79	1	49,33	57,14	2	50,65	58,49	3
48,05	55,83	0,9230	49,37	57,19	1	50,69	58,53	2
48,10	55,89	0,9229	49,42	57,24	0,9200	50,74	58,58	1
48,15	55,94	8	49,47	57,29	0,9199	50,78	58,62	0,9170
48,19	55,98	7	49,51	57,33	8	50,83	58,67	0,9169
48,24	56,03	6	49,56	57,38	7	50,87	58,71	8
48,28	56,07	5	49,60	57,42	6	50,92	58,76	7
48,33	56,12	4	49,65	57,47	5	50,96	58,80	6
48,38	56,17	3	49,70	57,52	4	51,00	58,84	51
48,42	56,21	2	49,74	57,56	3	51,01	58,86	5
48,47	56,26	1	49,79	57,61	2	51,05	58,90	4
48,51	56,31	0,9220	49,83	57,66	1	51,10	58,95	3
48,56	56,36	0,9219	49,88	57,71	0,9190	51,14	58,99	2
48,61	56,41	8	49,93	57,76	0,9189	51,19	59,04	1
48,65	56,45	7	49,97	57,80	8	51,23	59,08	0,9160
48,70	56,50	6	50,00	57,83	73	51,28	59,13	0,9159

Os resultados obtidos pelos autores vão expressos no quadro abaixo.  
**QUADRO V — Alteração do grau alcoólico das aguardentes**

N.º da amostra	Densidade a 15°C	Alcool em volume a 15°C	Alcool em peso a 15°C	Redução do grau alcoólico
1	0,9563	37,22	30,91	17,78
2	0,9597	34,75	28,76	20,25
3	0,9597	34,75	28,76	20,25
4	0,9598	34,87	28,69	20,33
Médias	0,9338	35,34	29,28	19,65
5	0,9480	42,60	35,69	12,40
6	0,9489	42,05	35,20	12,95
7	0,9481	42,54	35,64	12,46
8	0,9560	37,42	31,09	17,58
9	0,9530	39,44	32,87	15,56
10	0,9575	36,36	30,16	18,64
11	0,9579	36,07	29,91	18,93
12	0,9566	37,00	30,72	18,00
Médias	0,9532	39,18	32,66	15,81
13	0,9498	41,48	34,69	13,52
14	0,9458	43,92	36,88	11,08
15	0,9489	42,05	35,20	12,95
16	0,9574	36,42	30,22	18,58
17	0,9573	36,49	30,28	18,51
18	0,9598	34,67	28,69	20,33
19	0,9565	37,08	30,79	17,92
20	0,9571	36,63	30,40	18,37
21	0,9530	39,44	32,87	15,56
22	0,9500	41,35	34,58	13,65
23	0,9551	38,03	31,63	16,97
24	0,9519	40,16	33,51	14,84
25	0,9519	40,16	33,51	14,84
26	0,9515	40,41	33,74	14,59
27	0,9520	40,10	33,46	14,90
28	0,9480	43,80	36,78	11,20
29	0,9451	44,32	37,25	11,18
Médias	0,9523	39,79	33,26	15,23
30	0,9449	44,43	37,35	10,57
31	0,9445	44,66	37,56	10,34
32	0,9450	44,38	37,30	10,62
33	0,9423	45,94	38,72	9,06
34	0,9392	47,66	40,30	7,34
35	0,9500	41,35	34,58	13,65
Médias	0,9443	44,73	37,63	10,26
36	0,9300	52,43	44,78	2,57
37	0,9466	49,03	41,59	5,97
38	0,9349	49,93	42,42	5,07
Médias	0,9371	50,46	42,93	4,53
39	0,9279	53,49	45,78	1,51
40	0,9279	53,49	45,78	1,51
41	0,9302	52,34	44,69	2,66
42	0,9300	52,43	44,78	2,57
43	0,9309	51,98	44,35	3,02
Médias	0,9293	52,74	45,07	2,25
44	0,9371	36,63	30,40	24,80

GRÁFICO III

# RELAÇÃO ENTRE REDUÇÃO DO VOLUME E DO GRAU ALCOÓLICO DAS AGUARDENTES



Examinando-se primeiramente as médias especificadas no quadro anterior e comparando tais resultados com as médias relativas à diminuição do volume, constantes no quadro V, nota-se que no começo do envelhecimento a diferença entre a diminuição do volume e da graduação alcoólica, é relativamente pequena; acentua-se depois, para, ao cabo de cerca de 10 anos desaparecer praticamente. O gráfico III mostra isso com bastante clareza.

Admitem alguns autores que numa pipa (500 litros) de madeira, a diminuição da graduação alcoólica seja de 6 a 8% no 1.º ano de conservação; de 4 a 6% no 2.º ano; de 3 a 4% no 3.º ano; de 2 a 3% no 4.º ano e de 1 a 2% nos anos seguintes. Assim sendo, a intensidade da perda da graduação diminui regularmente com o envelhecimento.

Esta diminuição do grau alcoólico, diretamente relacionada com a temperatura e estado higrométrico do ambiente, natureza e dimensões do vasilhame, não se verificou assim de maneira regular, embora sempre houvesse redução de volume ao lado de redução da graduação alcoólica.

O exame individual das amostras mostra que não há proporcionalidade entre queda de volume e de graduação. Assim a amostra 4, apesar de ter sido a que maior diminuição de volume acusou (58%); sofreu uma queda na sua graduação alcoólica (20,33%) igual à amostra 18, que apenas revelou uma diminuição de volume de 32%.

As amostras 10, 11, 12, 16, 17 e 20 apresentaram, em números inteiros, a mesma queda de graduação (18%), não obstante terem sofrido diminuição de volume muito diferente, correspondente à 29, 30, 15, 11, 12 e 13%, respectivamente.

Esta diversidade de resultados vem mais uma vez confirmar que 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 ríjidos para especificar a intensidade da evaporação do álcool e da água ou de ambos.

#### 4 — PÊSO ESPECÍFICO

O peso específico informa acêrca da proporção de resíduos ou substâncias solúveis contidas numa determinada aguardente.

Ja sabemos que, pela ação combinada do álcool e da água, diversas matérias corantes e odorantes da madeira vão sendo dissolvidas, aos poucos, dando à aguardente côr e gôsto caracte-



risticas. No caso do carvalho é a quercitina a principal matéria corante responsável pela cor de ouro velho da aguardente envelhecida, enquanto que a quercina se incumbe de comunicarlhe o aroma particular que faz o produto mais apreciado depois de algum tempo de conservação.

São justamente estas matérias dissolvidas que vão formar o extrato e as cinzas das aguardentes e, conseqüentemente, aumentar o seu peso específico. Assim sendo, quanto maior o peso específico da aguardente, maior o extrato e menor a sua graduação alcoólica.

Sendo então o peso específico função da riqueza alcoólica da aguardente, é claro que 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 se enriquecendo de água e de extrato.

As determinações do peso específico foram feitas com a balança de Westphal, com as amostras resfriadas exatamente a 15°C, obtendo-se os resultados constantes do quadro adiante.

### QUADRO VI

#### Peso específico das aguardentes

N.º da amostra	Peso específico a 15°C	N.º da amostra	Peso específico a 15°C	N.º da amostra	Peso específico a 15°C
1	0.9580	13	0.9530	30	0.9450
2	0.9609	14	0.9539	31	0.9492
3	0.9610	15	0.9579	32	0.9500
4	0.9835	16	0.9735	33	0.9451
		17	0.9530	34	0.9456
Média	0.9658	18	0.9602	35	0.9519
		19	0.9651	Média	0.9478
5	0.9572	20	0.9580		
6	0.9574	21	0.9563	36	0.9879
7	0.9570	22	0.9525	37	0.9512
8	0.9579	23	0.9674	38	0.9506
9	0.9536			Média	0.9632
		24	0.9622		
10	0.9579	25	0.9618	39	0.9340
11	0.9574	26	0.9615	40	0.9345
12	0.9574	27	0.9642	41	0.9352
		28	0.9540	42	0.9372
Média	0.9571	29	0.9476	43	0.9350
		Média	0.9413	Média	0.9351
				44	0.9696

Observa-se que as amostras 3, 4 e 44 que são aguardentes fortemente coloridas, deram por isso, alto peso específico e baixa graduação alcoólica. A amostra 36, apresenta-se também muito colorida, com alto peso específico, porém também com alta graduação alcoólica porque é aguardente colorida artificialmente com extrato de carvalho.

Constata-se pelo exame das médias que, confirmando o que havíamos dito antes, de um modo geral, à medida que a aguardente envelhece o seu peso específico se eleva :

menos de 1 ano .....	0,9351
.....	0,9478
.....	0,9413
.....	0,9571
.....	0,9658

Deixemos de considerar aqui as aguardentes de 36 a 38 porque são aguardentes artificialmente tratadas para envelhecimento.

Para tornar mais clara a relação entre cor, graduação alcoólica e peso específico, construímos o gráfico IV, de cujo exame se poderá constatar facilmente e com precisão que :

- a — a cor aumenta com a idade de conservação enquanto a graduação alcoólica diminui;
- b — a uma cor mais intensa corresponde mais alto peso específico;
- c — a um mais alto peso específico corresponde menor riqueza alcoólica.

#### 5 — EXTRATO

Pelo aquecimento as aguardentes perdem os produtos voláteis como os alcoóis, os ácidos, os ésteres, etc., ficando as matérias fixas como resíduo que se designa com o nome de extrato.

Uma aguardente recentemente destilada acusa, por evaporação, uma quantidade mínima de resíduo ou de extrato. A medida que envelhece em condições normais, o teor em extrato vai aumentando. Nestas condições, a maior ou menor riqueza de 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 em extrato.

De fato, 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 rôlha esmerilhada.

Igualmente 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.

Acreditamos que se pode considerar ótima, uma aguardente de cana normalmente envelhecida que acusar cerca de 4 grs. por litro, de extrato, quando conservada em recipiente de madeira.

Na determinação do extrato seguimos a seguinte técnica analítica: mediante uma pipeta de 2 traços medem-se 25 cc. da aguardente, os quais são vertidos para uma pequena cápsula de porcelana, de fundo chato, de 6 a 7 cms. de diâmetro, rigorosamente tarada. Evapora-se em banho-Maria até secar. Nas amostras ricas de extrato, a evaporação é feita até consistência xaroposa. Em ambos os casos a evaporação se completa em estufa a 100-105°C durante 2 a 3 horas.

Resfria-se em dessecador com ácido sulfúrico e pesa-se a seguir, rapidamente. O aumento de peso da capsula multiplicado por 40 dá o extrato, em grs. por litro de aguardente.

Os resultados obtidos vão consignados no quadro abaixo.

### QUADRO VII

#### Teor em extrato das aguardentes

N.o da amostra	Extrato em grs. por litro	N.o da amostra	Extrato em grs. por litro	N.o da amostra	Extrato em grs. por litro
1	1.4120	13	0,7400	30	0,6860
2	1,4200	14	0,5100	31	0,5840
3	1,7380	15	0,6520	32	0,6860
4	3,9480	16	0,9300	33	0,7200
Média	1,5233	17	0,8580	34	0,7920
		18	0,8400	35	0,9120
5	1,2440	19	0,9340	Média	0,7300
6	1,2120	20	0,9900		
7	1,6860	21	0,7820	36	4,2020
8	1,5760	22	0,7580	37	1,6240
9	0,9600	23	0,8100	38	1,2220
10	1,1200	24	0,8080	Média	1,4230
11	1,6580	25	0,8560		
12	1,1490	26	0,8280	39	0,2220
Média	1,3231	27	0,8120	40	0,1900
		28	0,8200	41	0,3300
		29	0,6980	42	0,6860
		Média	0,8015	43	0,2700
				Média	0,3396
				44	3,5520

O exame destes dados nos revela que, por via de regra, as aguardentes pelo envelhecimento enriquecem-se de extrato :

13 anos .....	1,5233
12 anos .....	1,3231
10 anos .....	0,8015
9 anos .....	0,7300
1 ano .....	1,4230
menos de 1 ano .....	1,4230
Velha .....	3,5520

As divergências reveladas no grupo das aguardentes de 1 ano, se explicam, pois referem-se a produtos tratados artificialmente.

A côr das aguardentes seguiu muito aproximadamente esta mesma ordem, conforme se vê no gráfico seguinte. As pequenas divergências havidas são consequência exclusivamente das rôlhas, umas mais porosas que outras ou mais ricas de substâncias extrativas.

A aguardente envelhecida em recipiente de madeira, como a n.º 4, possui elevado extrato ao lado de uma côr intensa, característicos êsses, menos pronunciados que na amostra 36 que foi tratada com extrato de carvalho.

A proporção de extrato constitui um fator importante para distinguir os alcoóis 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.

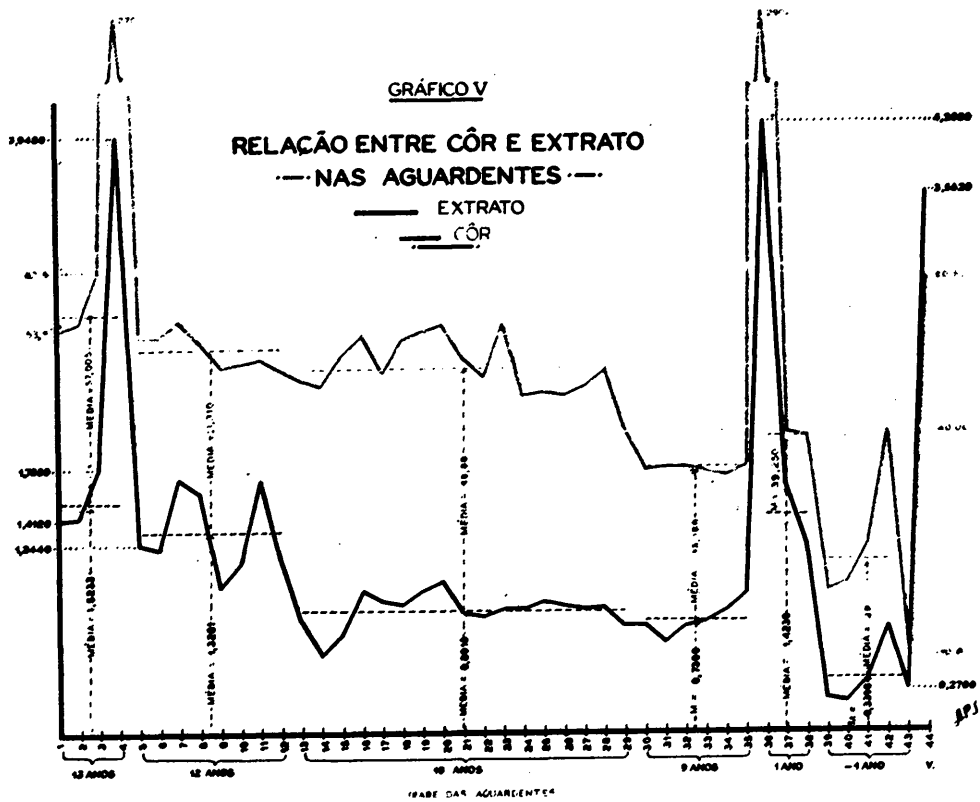
Comparando-se, por exemplo, os resultados anteriores, com os obtidos de alcoóis preparados pelos autores nos laboratórios de Tecnologia da Luiz de Queiroz e outros adquiridos no comércio, verifica-se, de fato, que o extrato nos alcoóis é consideravelmente muito menor que nas aguardentes.

QUADRO VIII

Composição de alcoóis industriais

N.º da amostra	Natureza	Alcool em volume	Alcool em peso	Peso específico a 15°C	Extrato em grs. por litro
1	Banana .....	87,81	82,90	0,8414	0,072
2	Banana .....	88,58	83,86	0,8390	0,080
3	Banana .....	88,29	83,50	0,8399	0,054
4	Mandioca (malte) coração	85,61	80,17	0,8482	0,030
5	Mandioca (malte) cabeça	86,96	81,87	0,8442	0,074
6	Mandioca (HCl) .....	86,66	81,46	0,8450	0,088
7	Cana .....	92,91	89,52	0,8244	0,058
8	Açúcar mascavo .....	87,50	82,50	0,8424	0,058
9	Mel de 2.º jacto .....	93,03	89,68	0,8240	0,062
10	Mel de 3.º jacto .....	91,81	88,04	0,8283	0,064
11	Banana .....	87,17	82,10	0,8484	0,024
12	Mel de abelha .....	91,37	87,46	0,8298	0,030
13	Poulenc Freres (Francês)	96,84	95,08	0,8091	0,024
14	Constantino Matheus ....	95,89	93,69	0,8130	0,858
15	Milho .....	93,67	90,56	0,8216	0,022
16	Desnaturado .....	93,78	99,71	0,8212	0,828





O gráfico V mostra a relação entre extrato e cor das aguardentes examinadas. Observe-se neste gráfico, principalmente a regularidade desta relação. Naturalmente aparecem amostras individuais que fogem desta regularidade, mas nem por isso ela deixa de existir de modo evidente, como testemunham os valores médios.

## 6 — ACIDÊS

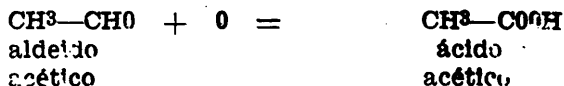
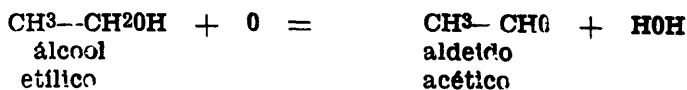
O conhecimento exato do teor de acidês de uma aguardente é de suma importância, constituindo mesmo um fator de qualidade, se recordarmos que, pelo envelhecimento, os ácidos reagindo com os alcoóis vão dar formação aos ésteres que originar os aromas.

Pelo envelhecimento natural, as aguardentes ficam com sua acidês elevada, desde que a sua conservação tenha sido feita em vasilhame de madeira ou tamponado com rolha porosa, rica de matérias extrativas.

Duas são as principais causas determinantes do aumento da acidês das pingas velhas :

- 1 — a primeira é consequência da maior ou menor dissolução do ácido tânico e matérias tanóides solúveis da madeira ou da rôlha de cortiça;
- 2 — a segunda, talvez mais importante que a primeira, é consequência da oxidação lenta do álcool pela ação do oxigênio do ar, donde a necessidade da porosidade do recipiente, pois sem esta aquela não se produz.

Essa oxidação, embora lenta, encontra apóio nas seguintes equações químicas :



A formação do ácido acético neste caso é fruto de uma ação puramente química, não tendo interferência nenhum micro-organismo capaz de produzir igual fenômeno.



Costuma-se exprimir a acidês das aguardentes de 3 modos diferentes :

- a) — como acidês total;
- b) — como acidês fixa;
- c) — como acidês volátil,

sendo elas calculadas indiferentemente, em miligramas de ácido acetico por litro ou por 100 cc. Para o cômputo do coeficiente de impurezas a acidês acética é sempre referida em miligramas de ácido acético por 100 cc. de álcool anidro ou seja a 100°C.L.

Os métodos analíticos seguidos pelos autores nestes diferentes casos foram os seguintes :

#### a) Determinação da acidês total

Em um Erlenmeyer, tomam-se 50 cc. da aguardente e aquece-se em banho-Maria até ebulição, para a eliminação do anidrido carbônico.

Deixa-se esfriar, juntam-se 2 a 3 gotas de uma solução alcoólica de fenolftaleina a 1% e titula-se com KOH o NaOH n/1 até coloração rósea persistente.

O número de cc. lido na bureta, multiplicado por 12, dá a acidês total em miligramas de ácido acético por 100 cc.

Para se calcular a acidês relativa ao álcool considerado anidro multiplica-se o resultado anterior por 100 e divide-se pela graduação alcoólica da aguardente examinada.

#### b) Determinação da acidês fixa

Evapora-se a sêco. em banho-Maria, 50 cc. da aguardente em uma cápsula de porcelana.

Dissolve-se o precipitado com água destilada e procede-se á determinação da acidês fixa como se procedeu para a determinação da acidês total, sendo preferível neste caso, fazer a titulação com KOH ou NaOH n/100.

#### c) Determinação da acidês volátil

Calcula-se por diferença entre a acidês total e a acidês fixa.

Os resultados obtidos vão consignados no quadro abaixo, onde se vêem os valores calculados tanto em miligramas de ácido acético por 100 cc. de aguardente, como para 100 cc. de álcool considerado anidro.

**QUADRO IX**  
**Acidês acética das aguardentes**

N.º da amostra	Acidês total		Acidês fixa		Acidês volátil	
	mmgrs. %	mmgrs. em 100 cc. de álcool anidro	mmgrs. %	mmgrs. em 100 cc. de álcool anidro	mmgrs. %	mmgrs. em 100 cc. de álcool anidro
1	118,80	319,18	32,90	88,66	85,90	230,52
2	19,20	55,25	5,15	14,81	14,05	40,44
3	22,80	65,61	8,79	25,29	14,01	40,32
4	103,20	297,66	23,52	67,83	79,68	229,83
Médias	66,00	184,425	17,59	49,147	48,41	135,278
5	13,20	30,98	3,18	7,46	10,02	23,52
6	24,00	57,07	6,60	15,69	17,40	41,38
7	27,60	64,88	7,20	16,92	20,40	47,96
8	18,80	50,24	4,86	12,98	13,94	37,26
9	46,20	117,14	16,40	41,58	29,80	75,56
10	47,40	130,36	20,13	55,36	27,27	75,00
11	47,40	131,41	19,40	53,50	26,00	77,91
12	51,60	139,46	21,60	58,37	30,00	81,09
Médias	34,525	90,192	12,422	32,732	22,103	57,460
13	19,20	46,28	4,80	11,57	14,40	34,71
14	16,80	38,25	6,40	14,57	10,40	23,68
15	22,80	54,22	9,96	23,68	12,84	30,54
16	21,60	59,30	7,80	21,41	13,80	37,89
17	15,60	42,75	1,60	4,93	13,80	37,82
18	18,80	54,22	7,80	22,49	11,00	31,73
19	21,60	58,25	4,44	11,97	17,16	46,26
20	13,20	36,03	3,92	10,70	9,28	26,26
21	24,20	61,35	5,80	14,70	18,40	46,65
22	18,00	43,53	8,76	21,18	9,24	22,35

Envelhecimento das aguardentes

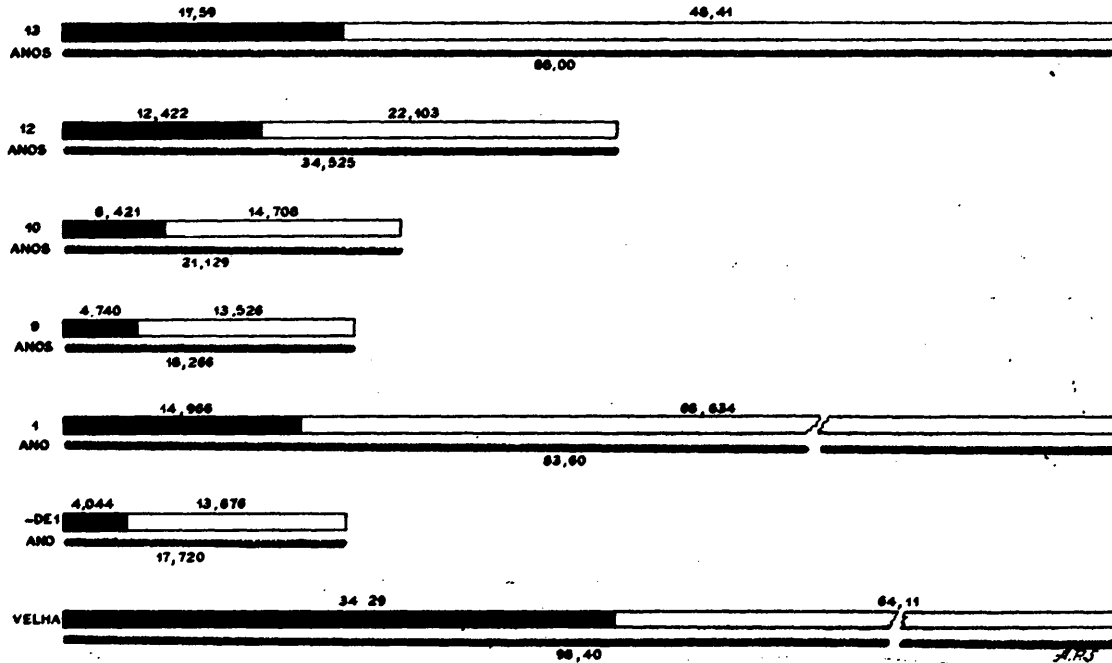
QUADRO IX — Conclusão

N.º da amostra	Acidês total		Acidês fixa		Acidês volátil	
	mmgrs. %	mmgrs. em 100 cc. de álcool anidro	mmgrs. %	mmgrs. em 100 cc. de álcool anidro	mmgrs. %	mmgrs. em 100 cc. de álcool anidro
23	27,60	72,57	5,76	15,14	21,84	57,43
24	26,40	65,73	4,97	12,37	21,43	53,36
25	26,80	66,73	5,80	14,44	21,00	52,29
26	25,20	62,36	6,36	15,74	18,84	46,62
27	25,20	62,84	8,75	21,82	16,45	41,02
28	16,90	38,58	7,84	17,90	9,06	20,68
29	19,20	43,32	8,20	18,50	11,00	24,82
Médias	21,129	53,312	6,421	16,065	14,708	37,247
30	22,80	51,31	5,46	12,29	17,34	39,02
31	14,40	32,24	6,12	13,70	8,28	18,54
32	13,20	29,74	3,20	7,21	10,00	22,53
33	24,00	52,24	7,45	16,21	16,55	36,03
34	20,80	43,64	2,06	4,60	18,74	39,04
35	14,40	34,82	4,15	10,03	10,25	24,79
Médias	18,266	40,665	4,740	10,673	13,526	29,992
36	98,40	187,67	20,37	38,85	78,03	148,82
37	74,40	151,74	12,12	24,71	62,28	127,03
38	78,00	156,21	12,41	24,85	65,59	131,36
Médias	83,60	165,206	14,966	29,470	68,634	135,736
39	16,80	31,40	4,06	7,59	12,74	23,81
40	16,80	31,40	4,58	8,56	12,22	22,84
41	18,00	34,39	5,12	9,78	12,88	24,61
42	18,20	34,71	3,32	6,33	14,88	28,38
43	18,80	36,16	3,14	6,04	15,66	30,12
Médias	17,720	33,612	4,044	7,66	13,676	35,952
44	98,40	268,63	34,29	93,61	64,11	175,02

--- GRÁFICO VI ---

# ACIDÊS TOTAL, FIXA E VOLATIL DAS AGUARDENTES

--- LEGENDA ---



J.P.S

A despeito das variações individuais, fruto da diversidade do sistema de conservação ou de tamponamento, nota-se perfeitamente o acréscimo da acidês durante o envelhecimento. Com o fim de ressaltar essa influência do envelhecimento no aumento da acidês, basta observarmos as médias das amostras, por ordem de idade :

Idade	miligramas de ácido acético %		
	Acidês total	Fixa	Volátil
13 anos . . . . .	66,000	17,590	48,410
12 anos . . . . .	34,525	12,422	22,103
10 anos . . . . .	21,129	6,421	14,708
9 anos . . . . .	18,266	4,740	13,526
1 ano . . . . .	83,600	14,966	68,634
menos de 1 ano . . . . .	17,720	4,044	13,676
Velha . . . . .	98,400	34,290	64,110

O gráfico VI permite, à um rápido exame visual, observar como é marcante a influência do envelhecimento no aumento do teor de acidês das aguardentes. De outro lado, é curioso observar também, que sempre a acidês fixa é menor que a volátil.

No grupo das aguardentes de 1 ano, correspondentes às amostras de números 36, 37 e 38, os valores individual e médio, foram bem elevados, o que só pode ser explicado pela maneira artificial de tratamento a que foram submetidas. O extrato de carvalho sendo muito rico em ácido tânico e substâncias tanóides, conferiu à amostra 36, uma acidês mais elevada que qualquer das médias anteriormente citadas de aguardentes conservadas durante longos anos, apesar de ter apenas 1 ano de idade.

## 7 — ÉSTERES

Pelo envelhecimento as aguardentes adquirem um aroma todo especial muito agradável em consequência da formação de ésteres que são mais ou menos aromáticos, dada a sua maior ou menor volatilidade.

Os menos voláteis são constituídos principalmente por caprilatos de etilo, de propilo, de iso-propilo e de butilo, bem como por traços de ésteres terpênicos. O seu ponto de ebulição varia de 130 a 180°C.

Os mais voláteis, que fervem nas visinhanças de 130°C, são principalmente acetatos, propionatos e butiratos de etilo, de propilo e de amilo. São produtos secundários da fermentação, variando sua natureza e proporção com a raça da levedura empregada, com a composição do mosto e outros fatores de menor importância.

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". Oxidando-se lentamente a matéria tânica formam-se produtos 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.

É por isso que se afirma que os ésteres são os principais fatores do aroma ou "bouquet", sendo tanto mais abundantes quanto mais velha e de melhor qualidade for a aguardente.

O aumento natural da acidez verificada pela prolongada conservação da aguardente é um fator que ajuda a esterificação, pois já sabemos que o éster é originado da reação entre um álcool e um ácido. Assim sendo, só podemos concluir pelo aumento de ésteres durante a conservação, isto é, à medida que aumenta a acidez, cresce também o teor em ésteres.

Esta é, sem dúvida, uma das razões por que nos alcoóis industriais a quantidade de ésteres é pequena, pois a legislação brasileira, pelo menos, limita a acidez dos alcoóis industriais a 30 miligramas de ácido acético por litro. Fica, assim, também, limitada a esterificação.

Os exemplos constantes do quadro adiante, originais dos autores, esclarecem bem o que acabamos de afirmar.

## QUADRO X

## Composição dos alcoóis industriais

N.º da amostra	Natureza das amostras	Acidês total em mmgrs. de ácido acético %	Ésteres em mmgrs. por 100
1	Banana .....	12,0	35,20
2	Banana .....	12,0	51,04
3	Banana .....	10,8	22,88
4	Mandioca (malte) coração .....	7,8	8,80
5	Mandioca (malte) cabeça .....	9,4	10,56
6	Mandioca (HC1) .....	3,0	15,84
7	Cana .....	4,4	16,32
8	Açúcar mascavo .....	3,4	14,08
9	Mel de 2.º jacto .....	2,8	13,20
10	Mel de 3.º jacto .....	1,8	7,04
11	Banana .....	6,8	15,84
12	Mel de abelha .....	3,0	19,36
13	Poulenc Freres (Francês) .....	3,6	12,88
14	Constantino Matheus .....	1,76	9,89
15	Milho .....	1,4	7,04
16	Desnaturado .....	—	—

Na determinação dos ésteres, os autores seguiram o seguinte método analítico: sobre os 50 cc. de aguardente que serviam para a determinação da acidês total, agregam-se 20 cc. de KOH ou de NaOH n/10 e alguns grânulos de pedra pomes.

Ferve-se durante uma hora com condensador de refluxo.

Resfria-se e juntam-se 20 cc. de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> n/10, titulando-se a seguir com KOH ou NaOH n/10.

Calcula-se a quantidade de ésteres como acetato de etilo, multiplicando-se o número de cc. de KOH n/10, gasto na titulação dos 20 cc. de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> n/10 por 17,6. Tem-se assim os miligramas de éter acético por 100 cc. de aguardente.

Para se calcular a quantidade de ésteres no álcool considerado anidro multiplica-se o resultado anterior por 100 e divide-se pela graduação alcoólica da aguardente em exame.

Os resultados obtidos, constam do quadro seguinte :

### QUADRO XI

#### Riqueza em ésteres das aguardentes

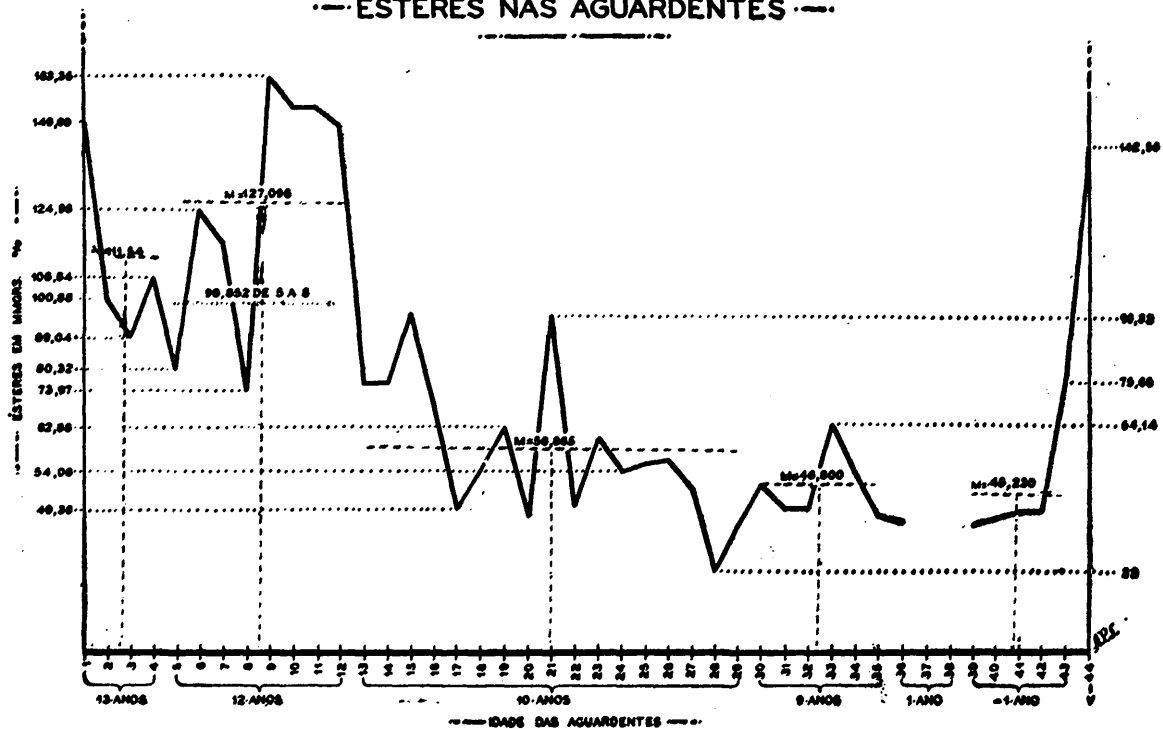
N.º da amostra	Em mmgrs. %	Em mmgrs. por 100 de álcool	N.º da amostra	Em mmgrs. %	Em mmgrs. por 100 de álcool
1	149,60	401,53	24	51,12	127,29
2	100,88	290,30	25	52,88	131,67
3	89,04	256,22	26	54,08	133,82
4	106,64	298,93	27	46,32	115,51
Médias	111,54	311,845	28	22,00	50,22
5	80,32	174,46	29	34,64	78,16
6	124,96	297,17	Médias	56,865	143,544
7	116,16	273,06	30	47,44	106,77
8	73,97	197,64	31	40,36	90,37
9	163,36	414,19	32	40,12	90,40
10	154,36	424,53	33	64,24	139,83
11	154,36	427,94	34	50,72	106,42
12	149,28	403,45	35	37,92	91,70
Médias	127,096	326,555	Médias	46,80	104,250
13	75,84	182,83	36	36,46	69,54
14	75,84	172,65	37	—	—
15	96,32	229,06	38	—	—
16	69,92	191,70	Médias	36,46	69,54
17	40,48	110,93	39	35,20	65,80
18	51,12	147,44	40	36,96	69,09
19	62,88	169,57	41	38,96	74,43
20	37,60	102,64	42	39,38	75,10
21	94,64	239,96	43	75,65	145,53
22	41,12	99,46	Médias	45,23	85,99
23	59,92	157,34	Velha	142,56	389,189

Examinando-se estes dados, bem como o gráfico respectivo com eles construído, verifica-se, de fato, que pelo envelhecimento houve enriquecimento de ésteres. As médias são mais expressivas e assim se alinham :



— GRÁFICO VII —

— ÉSTERES NAS AGUARDENTES —



Idades	Ésteres em	
	mmgrs. %	mmgrs. por 100 de álcool
13 anos .....	111,540	311,845
12 anos .....	127,096	326,555
10 anos .....	56,865	143,544
9 anos .....	46,800	104,250
1 anos .....	36,460	69,540
menos de 1 ano .....	45,230	85,990
Volta .....	142,560	389,189

Nas amostras correspondentes ao grupo de 12 anos, a média foi maior que a acusada pelas amostras de 13 anos. Isto se explica porque estão incluídas naquele grupo, 4 amostras de aguardente de pera, ricas em ácidos e, conseqüentemente, de ésteres. Se nós nos abstermos destas 4 amostras, a média para as restantes seria de 99 miligramas de ésteres % ao invés de 137, em números inteiros.

A amostra 36 apresentou um resultado que, embora esparado, não deixa de ser notável. Apesar de acusar uma elevada riqueza em ácido acético %, deu mínimo teor em ésteres, o que prova que não houve eterificação e que o mascaramento do envelhecimento pela adição de extrato de carvalho pode perfeitamente ser constatado, confrontando-se estes 2 elementos — acidês e ésteres.

É interessante notar também, a influência do arejamento na formação de ésteres. A aguardente 40, depois de convenientemente tratada foi arejada dando a amostra 41, que de novo arejada e completado o tratamento, produziu a amostra 42. Pois bem: o aumento da acidês e de ésteres seguiu nesta mesma ordem. Conclui-se daí, que o arejamento causando uma intensa oxigenação e posterior oxidação na aguardente, provocou um aumento rápido de ésteres e, conseqüentemente, modificou para melhor os caracteres organolépticos das aguardentes.

As discordâncias havidas entre as diferentes aguardentes da mesma idade, talvez sejam devidas à saponificação parcial dos ésteres mais aromáticos durante a destilação. De fato, sabe-se que em virtude de uma temperatura elevada em meio muito ácido como sói ser o vinho, quase sempre dá-se a saponificação parcial dos ésteres. Neste caso são arrastados junto com os vapores hidroalcolícos apenas os ésteres menos voláteis e, portanto mais estáveis. Como conseqüência a análise vai revelar uma riqueza bem menor de ésteres.

Talvez seja esta a causa por que as amostras 3, 5, 8, 20, 28 e 29, acusaram, dentro de cada série respectiva, menor teor de ésteres que as demais.

Cra, como vimos antes e, realmente, sendo os ésteres fatores de qualidade, para evitar esta possível saponificação prejudicial é que aconselhamos na destilação dos vinhos de frutas para obtenção das aguardentes, além das condições básicas que presidem as operações destilatórias, mais as duas seguintes:

- a — coar muito bem o vinho para livrá-lo de substâncias em suspensão que possam contribuir indiretamente para a elevação do ponto de ebulição;
- b — neutralizar, pelo menos parcialmente o vinho a ser destilado.

### 8 — ALCOÓIS SUPERIORES

Nas aguardentes a presença dos alcoóis superiores é fato absolutamente normal e sua proporção, por via de regra, é elevada, ao contrário do que se dá nos alcoóis industriais bem retificados. Raramente a proporção dos alcoóis superiores é inferior a 100 mmgrs., podendo atingir e mesmo ultrapassar 800 mmgrs.

Como a separação do óleo fúzel se faz nas colunas de retificação, se esta for mal feita, ipso facto, o álcool acusará elevada percentagem de alcoóis superiores, pois são estes que formam o óleo fúzel. A recíproca também é verdadeira.

Compare-se, por exemplo, os resultados obtidos pelos autores, em alcoóis preparados em pequena coluna Estéve de laboratório, onde não se faz a separação dos óleos leves e pesados, com alcoóis industriais do comércio, bem retificados:

Banana .....	419,36
Banana .....	452,71
Banana .....	499,77
Mandioca (malte) coração .....	149,41
<hr/>	
Pculenc Freres (Francês) .....	13,87
Constantino Matheus .....	14,62
Milho .....	12,49

Por ser a aguardente fabricada em alambiques quase sempre sem retificadores e, conseqüentemente, sem separação do óleo fúzel, a sua riqueza em alcoóis superiores é quase sempre

muito elevada. Naturalmente que se o distillador fôr bastante prático e caprichoso e aproveitar apenas o produto de coração e, quando muito o de coração e de cabeça, a quantidade de alcoóis superiores é menor, pois elles se acumulam nos produtos de cauda que começam a passar quando o alcoómetro começa a marcar 45 a 50°G.L.

Os alcoóis superiores não se alteram muito com a idade, crescendo a sua proporção mais por via indirecta, em consequência da diminuição do grau alcoólico da aguardente durante a sua conservação.

Erroneamente, pelo menos assim nos parece, no Brasil consideram impróprias ao consumo as aguardentes que accusarem uma proporção de alcoóis superiores acima de 330 mmgrs. por litro.

Por muito tempo e até hoje se admite, embora não seja a expressão da verdade, que as aguardentes são prejudiciais à saúde em consequência dos alcoóis superiores que elas encerram. Não obstante, se tecem louvores aos vinhos de uva que são mais ricos que aquelas em alcoóis superiores.

Não são os alcoóis superiores os responsáveis pelas consequências funestas do alcoolismo, mas sim a quantidade de álcool etílico ingerida. Se se compararem os efeitos, separadamente e com quantidades iguais de alcoóis superiores como o amillico, o iso butílico, o butílico e o propilico com o álcool etílico, o caso é diferente, pois é indiscutível que aqueles são muito mais prejudiciais à saúde, pois são cerca de 10 vezes mais tóxicos que o álcool ordinário.

Mas não é o caso que se dá na prática. O individuo que ingere um copo de aguardente, ingeriu na realidade uma dose cavaar de álcool etílico contra uma dose homeopática de alcoóis superiores, se atentarmos que, de fato, mesmo nas aguardentes mais ricas em alcoóis superiores, a proporção destes é minima em relação ao volume total.

É preciso portanto ficar bem claro que os efeitos desastrosos do uso contínuo das aguardentes é função quantitativa e não de qualidade.

O método analítico usado pelos autores para a determinação dos alcoóis superiores foi o colorimétrico de ROCQUES, cujo principio se funda na coloração adquirida por aquêles corpos em presença do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado.

A execução deste método requer a seguinte marcha :

## A — SOLUÇÃO PADRÃO

a) — **Preparação do álcool iso-butílico** : — Distila-se o álcool iso-butílico, recolhendo-se a fração que passa entre 106,5°C e 107,5°C; redistila-se, lentamente, recebendo-se o líquido que passa entre 106,7°C e 107,1°C; este segundo destilado se fracciona pela terceira vez, recolhendo-se o que passa entre 106,8°C e 107°C

Este é o líquido que vai servir para preparar a solução padrão.

b) — **Preparação do álcool puro** : — Neutraliza-se exatamente o álcool industrial de graduação mínima de 96°G.L. Junta-se de 1 a 2% de cloridrato de metafenilendiamina e ferve-se em um balão munido de um refrigerante de refluxo, durante 1 hora.

Distila-se, desprezando-se as primeiras e as últimas porções do destilado.

O produto de coração assim separado não deve dar coloração com o reativo de Schiff, nem quando misturado em partes iguais com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, mesmo após fervura a 120°C durante 1 hora.

Reduz-se a graduação do álcool exatamente para 66,7°G.L. e com ele prepara-se a solução padrão que deve conter 0,667 grs. de álcool iso-butílico por litro de álcool puro a 66,7°G.L.

## B — PREPARO DA AMOSTRA

Em um balão de fundo redondo de 300 cc., colocam-se 100 cc. da aguardente a examinar, depois de previamente destilada e reduzida a 50°G.L.

Com o fim de fixar os aldeídos, juntam-se cerca de 2 grs. de cloridrato de metafenilendiamina e alguns fragmentos de pedra pómes e aquece-se com refrigerante ascendente de modo que o líquido sofra ebulição lenta durante 1 hora. (Pode-se

substituir o cloridrato por 1 cc. de anilina e 1 cc. de ácido fosfórico xaroposo).

Deixa-se esfriar o líquido, substitui-se o refrigerante ascendente por outro ordinário descendente e destila-se, recolhendo-se em frasco graduado, exatamente 75 cc. Este destilado contém a quantidade total do álcool existente nos 100 cc. do líquido em exame, acusando, por isso, uma graduação de 66,7°G.L. Este é o líquido que se utilizará na determinação dos alcoóis superiores.

A quantidade de álcool puro de 90°G.L. que se deve adicionar a uma aguardente para deixá-la com 50°G.L. é encontrada já calculada na tabela II adeante apresentada.

### C — MÉTODO OPERATÓRIO

Do líquido destilado e bem homogeneizado tomam-se 10 cc. por uma pipeta de 2 traços, passando-se para um balão aferido de 100 cc., absolutamente seco e limpo.

Em outro balão de 100 cc., nas mesmas condições, pipetam-se 10 cc. da solução padrão

Em ambos os balões, juntam-se 10 cc. de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> incolor, p. p. análise e agita-se para se obter uma mistura bem homogênea. O H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> forma, com os alcoóis superiores, por ebulição, uma coloração amarela.

Os balões contendo a mistura sulfúrica são aquecidos com refrigerante ascendente, a 120°C, em banho de cloreto de cálcio a 69%, durante meia hora. O nível do banho precisa ser mantido constante.

Uma vez resfriados os 2 líquidos, efetua-se a comparação no colorímetro, dando ao líquido padrão uma espessura de 10 mm.

A intensidade da coloração não é proporcional à % de álcool iso-butílico presente.

Se a intensidade da cor da aguardente a ensaiar difere muito da apresentada pelo padrão, será necessário fazer uma

segunda determinação, diluindo-a convenientemente com uma proporção determinada de álcool puro de 66,7°G.L.

#### D — CALCULO

Para maior facilidade de compreensão, suponhamos um exemplo numérico, admitindo que a aguardente em exame era de 45°G.L. Para dar-lhe a graduação de 50°G.L. foi preciso, à cada 100 cc., adicionar 12,1 cc. de álcool puro de 90°G. L., obtendo-se um volume total de 111,8 cc. de aguardente de 50°G.L. conforme se pode ver na tabela II.

No exame colorimétrico, a coloração obtida foi equivalente à dada por uma solução de álcool iso-butílico de concentração metade do padrão.

Como a solução padrão corresponde a 500 mmgrs. de alcoóis superiores por litro de álcool a 50°G.L., a aguardente em exame, ajustada a 50°G.L. conterá 250 mmgrs. por litro ou 25 mmgrs. por 100 cc. Assim sendo, em 100 cc. de aguardente de 45°G.L., teremos :

$$x = \frac{25 \times 111,8}{100} = 27,95 \text{ mmgrs.}$$

de alcoóis superiores.

Para se calcular para 100 cc. de álcool anidro contido na aguardente

$$x = \frac{25 \times 111,8}{45} = 62,1 \text{ mmgrs.}$$

de alcoóis superiores

TABELA II

Centímetros cúbicos de álcool de 90°G.L. que se deve adicionar a 100 cc. de uma aguardente de 30 a 49,9°G.L., para deixá-la com uma graduação de 50°G. L.

Graduação da aguardente	cc de álcool de 90° G. L. a adicionar	Volume da mistura	Graduação da aguardente	cc de álcool de 90° G. L. a adicionar	Volume da mistura
30	47,7	145,9	34	38,4	137
1	47,5	145,7	1	38,1	136,8
2	47,3	145,5	2	37,9	136,6
3	47,1	145,3	3	37,7	136,4
4	46,8	145	4	37,5	136,2
5	46,6	144,8	5	37,2	135,9
6	46,4	144,6	6	37	135,7
7	46,2	144,4	7	36,7	135,5
8	45,9	144,2	8	36,5	135,3
9	45,6	143,9	9	36,3	135,1
31	45,4	143,7	35	36	134,8
1	45,2	143,5	1	35,7	134,5
2	45	143,3	2	35,5	134,3
3	44,7	143	3	35,3	134,1
4	44,5	142,8		35	133,8
5	44,3	142,6		34,8	133,6
6	44	142,3	6	34,6	133,4
7	43,8	142,1	7	34,3	133,2
8	43,6	141,9	8	34	132,9
9	43,4	141,7	9	33,8	132,7
32	43,1	141,5	36	33,6	132,5
1	42,9	141,2	1	33,4	132,3
2	42,7	141	2	33,1	132
3	42,5	140,8	3	32,9	131,8
4	42,2	140,6	4	32,7	131,6
5	42	140,4	5	32,4	131,4
6	41,7	140,2	6	32,2	131,2
7	41,5	140	7	32	131
8	41,2	139,8	8	31,7	130,7
9	40,9	139,5	9	31,5	130,5
33	40,7	139,3	37	31,3	130,3
1	40,5	139,1	1	31	130
2	40,2	138,8	2	30,7	129,8
3	40	138,6	3	30,5	129,6
4	39,8	138,4	4	30,3	129,4
5	39,6	138,1	5	30	129,1
6	39,3	137,9	6	29,8	128,9
7	39,1	137,7	7	29,5	128,6
8	38,9	137,5	8	29,3	128,4
9	38,7	137,3	9	29,1	128,2



TABELA II — Continuação

Gradação da aguardente	cc de álcool de 90° G. L. a adicionar	Volume da mistura	Gradação da aguardente	cc de álcool de 90° G. L. a adicionar	Volume da mistura
38	28,9	128	42	19,3	118,7
1	28,7	127,8	1	19	118,4
2	28,5	127,6	2	18,7	118,2
3	28,3	127,4	3	18,5	118
4	28	127,1	4	18,3	117,8
5	27,8	126,9	5	18,1	117,6
6	25,7	126,6	6	17,9	117,4
7	27,2	126,3	7	17,7	117,2
8	27	126,1	8	17,4	116,9
9	26,8	125,9	9	17,2	116,7
39	26,5	125,6	43	16,9	116,4
1	26,3	125,4	1	16,7	116,2
2	26,1	125,2	2	16,5	116
3	25,8	124,9	3	16,2	115,7
4	25,6	124,7	4	15,9	115,5
5	25,3	124,5	5	15,7	115,2
6	25,1	124,3	6	15,5	115
7	24,8	124	7	15,2	114,7
8	24,6	123,8	8	14,9	114,5
9	24,3	123,5	9	14,7	114,3
40	24,1	123,3	44	14,5	114,1
1	23,9	123,1	1	14,2	113,8
2	23,7	122,9	2	13,9	113,5
3	23,5	122,7	3	13,7	113,3
4	23,3	122,5	4	13,5	113,1
5	23	122,3	5	13,3	112,9
6	22,8	122,1	6	13,1	112,7
7	22,5	121,8	7	12,8	112,4
8	22,3	121,5	8	12,6	112,2
9	22	121,3	9	12,4	112
41	21,8	121,1	45	12,1	111,8
1	21,5	120,8	1	11,9	111,6
2	21,3	120,6	2	11,7	111,4
3	21	120,3	3	11,4	111,1
4	20,7	120,1	4	11,1	110,8
5	20,5	119,9	5	10,9	110,6
6	20,3	119,7	6	10,7	110,4
7	20	119,4	7	10,4	110,1
8	19,8	119,2	8	10,1	109,8
9	19,5	118,9	9	9,9	109,6

TABELA H — Conclusão

Gradação da aguardente	cc de álcool de 90° G. L. a adicionar	Volume da mistura	Gradação da aguardente	cc de álcool de 90° G. L. a adicionar	Volume da mistura
46	9,7	109,4	48	4,9	104,7
1	9,4	109,1	1	4,6	104,4
2	9,1	108,8	2	4,4	104,2
3	8,9	108,6	3	4,1	103,9
4	8,7	108,4	4	3,9	103,7
5	8,5	108,2	5	3,6	103,5
6	8,2	107,9	6	3,3	103,2
7	7,9	107,7	7	3,1	103
8	7,7	107,5	8	2,8	102,7
9	7,5	107,3	9	2,6	102,5
47	7,3	107,1	49	2,4	102,3
1	7,1	106,9	1	2,1	102
2	6,8	106,6	2	1,9	101,8
3	6,6	106,4	3	1,7	101,6
4	6,4	106,2	4	1,5	101,4
5	6,1	105,9	5	1,2	101,2
6	5,9	105,7	6	0,9	100,9
7	5,7	105,5	7	0,7	100,7
8	5,4	105,2	8	0,4	100,4
9	5,1	104,9	9	0,2	100,2

Para aguardentes cuja graduação seja superior a 50°G.L., usa-se tabela especial, como a XXIX apresentada por VILLA-VECCHIA.

Os resultados obtidos pelos autores e calculados em miligramas de alcôis superiores por 100 cc. de álcool anidro, se encontram no quadro seguinte.

## QUADRO XII

## Alcoóis superiores nas aguardentes

N.º da amostra	Alcoóis superiores	N.º da amostra	Alcoóis superiores	N.º da amostra	Alcoóis superiores
1	407,10	13	180,26	30	185,06
2	289,92	14	196,00	31	168,37
3	272,94	15	161,62	32	98,71
4	675,58	16	167,44	33	130,14
		17	137,26	34	92,99
Média	411,385	18	274,43	35	158,50
		19	133,72	Média	132,911
5	139,70	20	143,93		
6	119,40	21	159,80	36	304,00
7	285,00	22	176,72	37	—
8	193,86	23	273,66	38	—
9	317,42	24	117,41	Média	304,00
10	416,15	25	160,30		
11	397,52	26	439,42	39	81,04
12	373,24	27	309,53	40	127,58
		28	224,10	41	131,20
Média	280,286	29	130,44	42	97,62
				43	131,13
		Média	199,178	Média	113,714
				44	398,12

Os alcoóis superiores normalmente devem acompanhar proporcionalmente os ésteres numa aguardente de boa qualidade, bem envelhecida. É por isso que se admite que a soma alcoóis-ésteres, numa aguardente de vinho (conhaque) deve oscillar entre 250 e 350 miligramas por litro, na qual os alcoóis superiores raramente aparecem numa proporção menor que 100 miligramas. Quando muito próximo deste limite mínimo, porém menor que ele, conclui-se pela pouca idade ou pela qualidade inferior da aguardente examinada.

Nas aguardentes examinadas aqueles limites acima fixados são grandemente ultrapassados, como se poderá deduzir do simples exame dos dados apresentados pelos autores, parecendo, por isso, que aqueles limites não podem ser generalizados para todas as espécies de aguardentes.

Ora, se é verdade que os alcoóis superiores devem acompanhar proporcionalmente os ésteres, resulta que numa aguar-

dent: de ótina qualidade a relação alcoóis/ésteres não deve se afastar muito da unidade, estando entre 1 e 2. Entretanto, há tipos muito bons de aguardentes, principalmente nas de uva, que podem chegar e mesmo passar de 3.

Quando a aguardente acusar maior riqueza em alcoóis superiores que de ésteres, quase sempre ela resulta de má preparação, consequência da composição defeituosa do mosto, de fermentações anormais ou infecciosas ou devido a saponificação parcial dos ésteres, etc

Ao contrário, admite-se como de qualidade inferior a aguardente que revelar grande predominância de ésteres em relação ao teor em alcoóis 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 alcoóis/ésteres é sempre inferior à unidade.

É preciso, entretanto, não exagerar estas considerações de ordem geral, aplicáveis principalmente para as aguardentes de uva. Usá-las com parcimônia é sempre boa política do analista.

De fato, conforme se poderá ver no quadro seguinte, nas aguardentes examinadas pelos autores, a relação alcoóis/ésteres foi satisfeita na sua quase totalidade. Os limites extremos oscilaram de 0,4 até 4,46.

Houve predominância de ésteres nas amostras 2, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 19, 21, 24, 33, 34, 43 e 44 e de alcoóis superiores nas demais. Não obstante, tôdas foram preparadas de modo idêntico e nenhuma delas recebeu adição de essências.

Muitas contradições que aparecem nêstes dados, ilustrados pelo gráfico VIII, podem ser devidas a 2 causas principais :

- a — vasilhame inadequado para a conservação das aguardentes, que não permitiu que o envelhecimento se processasse em condições normais;
- b — fermentações irregulares, pois as aguardentes em questão, em grande número foram preparadas quando estudávamos a questão de rendimento em pinga, aplicando-se o processo de fermentação do mosto pelo sistema "caipira", de uso generalizado nas nossas engenhocas.

Esses os resultados dos cálculos da relação alcoóis/ésteres das diferentes aguardentes :

## QUADRO XIII

## Relação alcoóis/ésteres nas aguardentes

N.º da amostra	Relação	N.º da amostra	Relação	N.º da amostra	Relação
1	1,01	16	0,87	31	1,86
2	0,99	17	1,23	32	1,09
3	1,60	18	1,86	33	0,93
4	2,26	19	0,79	34	0,87
5	0,80	20	1,40	35	1,72
6	0,40	21	0,86	36	4,37
7	1,04	22	1,77	37	—
8	0,98	23	1,74	38	—
9	0,78	24	0,92	39	1,23
10	0,98	25	1,21	40	1,84
11	0,92	26	3,28	41	1,76
12	0,92	27	2,68	42	1,03
13	0,98	28	4,46	43	0,82
14	1,13	29	1,67	44	0,99
15	0,70	30	1,73		

Acreditamos, pelos resultados obtidos, que a despeito da diversidade de composição dos mostos que podem ser usados na fabricação das aguardentes, aquela relação deve ser observada, pois pode ser obtida quando a aguardente for proveniente da destilação de vinho fermentado normalmente e a conservação tenha sido feita em vasilhame adequado.

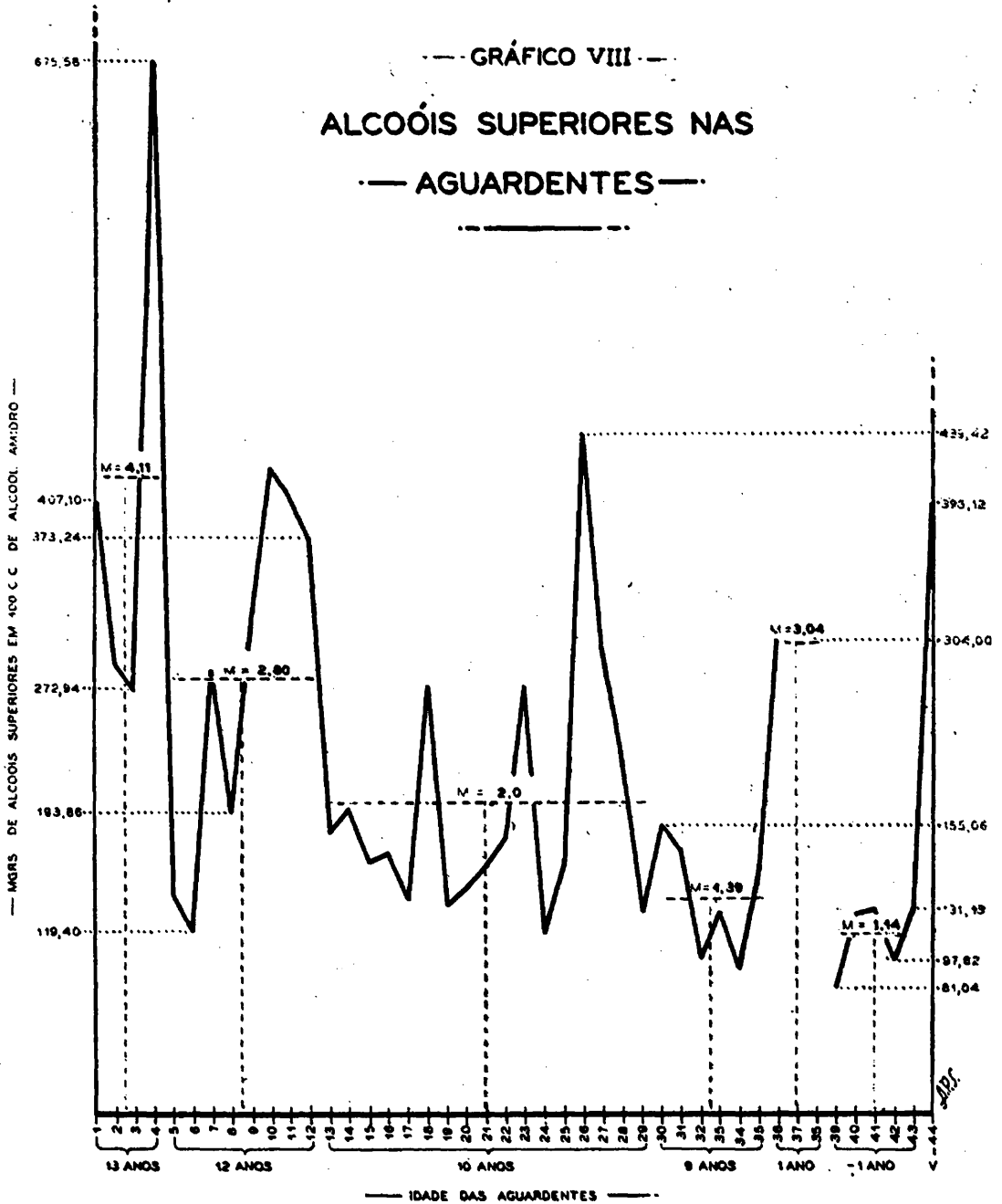
Para efeito comparativo, estabelecemos, à priori, a seguinte tabela de julgamento, para podermos determinar a qualidade das aguardentes, levando-se em conta tão somente a relação alcoóis/ésteres:

- menos de 0,5 — inferior
- de 0,5 a 0,7 — boa
- de 0,7 a 0,9 — muito boa
- de 0,9 a 1,1 — ótima
- de 1,1 a 1,3 — muito boa
- de 1,3 a 1,5 — boa
- mais de 1,5 inferior.

— GRÁFICO VIII —

ALCOÓIS SUPERIORES NAS

— AGUARDENTES —



Com esta escala arbitrária de classificação, chegamos aos seguintes resultados:

#### QUADRO XIV

##### Julgamento das aguardentes pela relação alcoóis/ésteres

N.º da amostra	Julgamento	N.º da amostra	Julgamento	N.º da amostra	Julgamento
1	Ótima	16	Muito boa	31	Inferior
2	Ótima	17	Muito boa	32	Ótima
3	Inferior	18	Inferior	33	Ótima
4	Inferior	19	Muito boa	34	Muito boa
5	Muito boa	20	Boa	35	Inferior
6	Inferior	21	Boa	36	Inferior
7	Ótima	22	Inferior	37	—
8	Ótima	23	Inferior	38	—
9	Muito boa	24	Ótima	39	Muito boa
10	Ótima	25	Muito boa	40	Inferior
11	Ótima	26	Inferior	41	Inferior
12	Ótima	27	Inferior	42	Ótima
13	Ótima	28		43	Muito boa
14	Muito boa	29	Inferior	44	Ótima
15	Boa	30	Inferior		

#### 9 — ALDEIDOS

Os aldeídos são produtos de oxidação simples dos alcoóis, constituindo produtos intermediários na formação dos ácidos.

A sua proporção cresce durante o envelhecimento das aguardentes, embora este aumento não obedeça qualquer proporcionalidade com a idade da mesma.

Como no caso dos alcoóis superiores, os alcoóis industriais bem retificados são muito pobres em aldeídos, ao contrário daquêles ricos de produtos de cabeça, como é o caso da amostra 13, que foi preparada pelos autores, de mandioca sacrificada com malte de milho e separada como primeiro destilado da coluna retificadora Esteve, de laboratório.

## QUADRO XV

## Aldeídos nos alcoóis industriais

N.º da amostra	CLASSE	Aldeídos em mmgrs. %	Aldeídos em 100 cc de álcool anidro
1	Poulenc Freres (Francês) .....	1,32	1,36
2	Cana .....	1,76	1,9
3	Mandioca sacarificada com HCl	3,96	4,5
4	Banana .....	11,88	13,5
5	Banana .....	14,52	16,4
6	Mel de abelhas .....	17,60	19,2
7	Banana .....	19,36	21,9
8	Mandioca (malte) coração .....	23,32	27,2
9	Mel de 2.º jacto .....	37,84	40,7
10	Mel de 3.º jacto .....	44,44	48,4
11	Banana .....	67,32	77,2
12	Açúcar mascavo .....	71,68	80,2
13	Mandioca (malte) cabeça .....	135,40	156,9

Como já vimos, os principais aldeídos que aparecem nas aguardentes são o aldeído acético e paraldeído, o aldeído fórmico, o acetel e em pequenas quantidades os aldeídos homólogos superiores (butírico, valerlânico, caproico), além de outros como acroleína, furfurol, etc.

Durante a destilação eles se separam como produtos de cabeça, razão pela qual, quanto mais bem feita a retificação, tanto mais pobre será o álcool destes produtos. A amostra 13 do quadro anterior é um testemunho insofismável do que acabamos de afirmar.

Como, por via de regra, não se faz a separação dos produtos de cabeça na fabricação ordinária das aguardentes, estas são sempre ricas em aldeídos.

O método utilizado para a determinação dos aldeídos foi o volumétrico, que exige as seguintes soluções :



**Solução S :**

Sulfito de sódio pp.p.a. e seco .....	12,6 grs.
Dissolver em : água .....	400,0 cc.
Adicionar : H <sub>2</sub> S <sub>04</sub> n/1 .....	100,0 grs.
Alcool a 95°G.L. ....	completar a 1.000 cc.

Filtra-se depois de preparada.

**Solução I**

Solução n/10 de iodo em iodeto de potássio.

Desta solução, 1 cc. corresponde a 0,0022 de aldeído etílico e a 0,0032 de S<sub>02</sub>.

Titula-se a solução S com a solução I em presença de goma de amido recém preparada. Se o sulfito de sódio empregado for puro, 10 cc. da solução S exigem 20 cc. da solução I.

Para dosar os aldeídos, introduzem-se em um balão graduado de 100 cc de colo largo, 10 cc. da aguardente. Juntam-se 50 cc. da solução S. Completa-se o volume de 100 cc. com álcool a 50°G.L. previamente purificado. Tapa-se o balão com rôlha de cortiça e agita-se.

Prepara-se um testemunha nas mesmas condições, tomando-se 50 cc. da solução S e completando-se o volume a 100 cc. com álcool a 50°G.L. Tapa-se e agita-se.

Os 2 balões são postos em banho-Maria a 50°C, durante 4 horas

Deixa-se esfriar, agita-se novamente e tomam-se 50 cc. de cada balão, separadamente e dosa-se a proporção de S<sub>02</sub> mediante a solução I, usando goma de amido como indicador.

Supondo-se que A representa o número de cc. da solução I exigido pelos 50 cc. do testemunha, e a o número de cc. exigido pela aguardente que contém a solução aldeídica, a riqueza em aldeído por litro de aguardente será :

$$(A - a) \times 0,44$$

Os resultados obtidos em miligramas % e para 100 cc. de álcool anidro estão consignados no quadro abaixo e esquematizado no gráfico correspondente.

## QUADRO XVI

## Aldeídos nas aguardentes examinadas

N.º da amostra	Aldeídos em miligramas		N.º da amostra	Aldeídos em miligramas	
	%	100 de álcool		%	100 de álcool
1	26,80	72,00	25	5,13	12,77
2	16,60	47,76	26	9,24	22,96
3	20,06	57,78	27	7,72	19,25
4	30,04	86,64	28	2,90	6,62
Médias	23,38	66,045	29	3,71	8,37
5	18,64	43,75	Médias	8,385	21,360
6	15,40	36,62	30	9,79	22,03
7	20,96	49,27	31	9,13	20,44
8	10,12	27,04	32	5,05	11,38
9	15,88	40,26	33	3,33	7,25
10	14,82	40,75	34	5,35	11,30
11	12,24	31,16	35	11,12	26,89
12	14,47	39,11	Médias	7,301	16,548
Médias	15,318	38,495	36	—	—
13	9,24	22,27	37	Perdidas	
14	11,16	25,40	38	—	—
15	10,39	24,70	Médias	—	—
16	14,02	38,49	39	7,09	14,75
17	8,12	22,25	40	8,15	15,23
18	7,49	21,60	41	9,20	17,57
19	12,12	32,68	42	9,79	18,67
20	7,48	20,42	43	15,14	29,12
21	4,04	10,24	Médias	10,034	19,068
22	8,30	20,07	44	13,46	36,74
23	11,75	30,89			
24	9,74	24,25			

A despeito das variações individuais cuja interpretação nem sempre é fácil, valendo-se apenas das médias das aguardentes de cada série separadas por ordem de idade, verifica-se que pelo envelhecimento a proporção dos aldeídos aumenta.

É interessante notar, que o arejamento favorecendo a oxidação pela grande quantidade de oxigênio incorporada á aguardente pela passagem do ar comprimido através da sua massa, parece ter favorecido a formação dos aldeídos. A diferença embora não muito grande é bem visível.

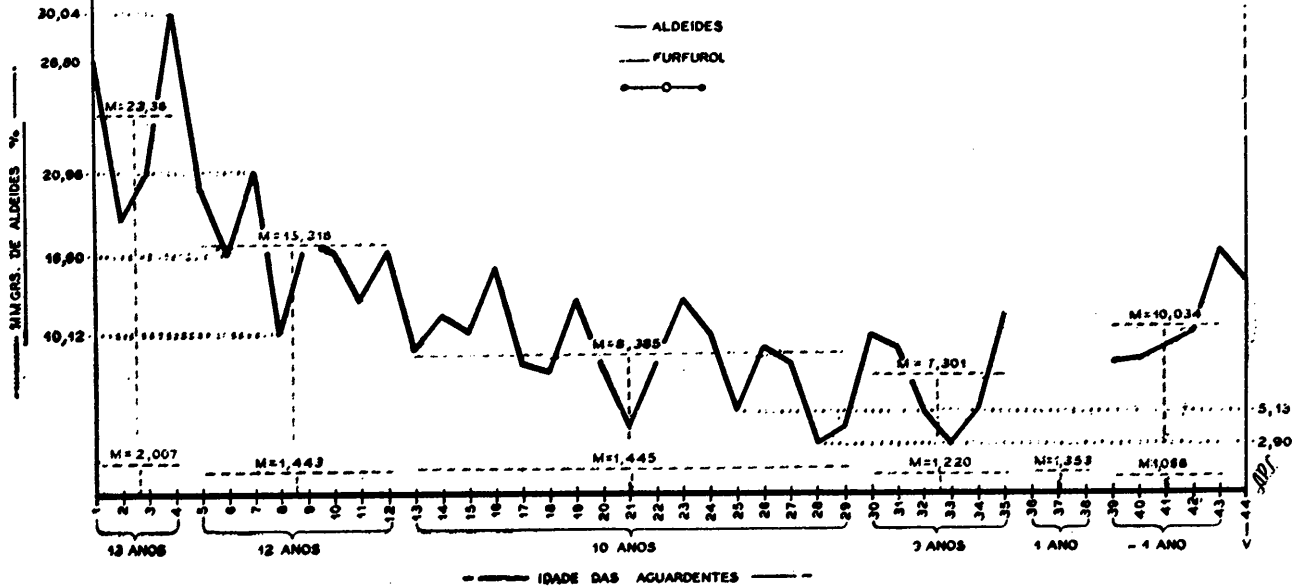
Provavelmente, essa foi a razão porque a média das aguardentes deste grupo, com menos de 1 ano de conservação, se apre-

— GRÁFICO IX —

— VARIACÃO DOS ALDEIDES NAS AGUARDENTES —

E

MÉDIAS DO TEOR EM FURFUROL.



sentou mais elevada que a do grupo correspondente às aguardentes de 9 anos de idade.

Aiás, acreditamos que foi essa mesma causa que determinou maior riqueza em ácido acético das 2 aguardentes arejadas, isto é, amostras 41 e 42, que têm a mesma origem na aguardente 40.

## 10 — FURFUROL

O furfurolo resulta da pirogênese das matérias orgânicas depositadas no fundo das caldeiras do aparelho de destilação sendo máxima a sua proporção se o aquecimento for feito a fogo direto. Por isso, uma vez que haja cuidado na operação de destilação, a idade pouca ou nenhuma influência deve ter sobre a sua proporção.

Muitos autores acreditam que o furfurolo possa ter sua origem na ação dos ácidos sobre as pentoses ou seus polímeros, que são assim intensamente hidrolizados, podendo provir, por consequência, pelo menos em parte, da madeira dos recipientes usados na conservação das aguardentes.

Um dos cuidados principais do destilador, para evitar o aumento do furfurolo nas aguardentes é destilar um vinho o mais limpo possível de substâncias orgânicas em suspensão, principalmente quando este vinho é proveniente de frutas.

É bem possível que nesta observação se encontre a explicação para o fato de que as aguardentes de cana, quando obtidas da destilação de vinho previamente turbinado, são muito mais finas e saborosas que se obtidas sem prévia turbinação do vinho. E que neste caso, como acontece no processo de recuperação das leveduras de Melle, elimina-se do vinho uma grande parte de substâncias sólidas que nele se achava em suspensão. Ora, se isso é verdade, com muito maior razão se deve coar muito bem os vinhos de frutas para que se possa fazer a separação dos detritos presentes da matéria prima, pois estes, durante a destilação, assentam no fundo da caldeira, queimam e produzem furfurolo que vai impurificar o produto final.

A quantidade de furfurolo não deve exceder de 20 miligramas por litro de aguardente.

A determinação do furfurolo foi feita colorimetricamente, empregando-se o seguinte método analítico: em um tubo de ensaio graduado, de 10 cc., introduzem-se 10 cc. da aguardente, previamente destilada e ajustada a 50°C.L.; em outro tubo igual, tomam-se 10 cc. de um álcool puro, ajustado a 50°C.L. e que contenha 0,005 grs. de furfurolo por litro.

A cada um dos tubos se adicionam 10 gotas de anilina re-

cem destilada e 1 cc. de ácido acético puro, concentrado e isento de furfurol.

Deixa-se em contacto durante 15 a 20 minutos e compara-se a coloração dos 2 líquidos no colorímetro.

Quando as colorações não são iguais, procede-se a uma nova prova, tomando menor quantidade de aguardente que deu maior coloração e completando os 10 cc. com álcool puro d' 50°G.L., uma vez que a intensidade da coloração não se pode considerar proporcional à quantidade de furfurol, senão quando a diferença fôr muito pequena.

Com um pouco de prática se consegue, ao fim de 2 a 3 ensaios, obter colorações sensivelmente iguais e comparáveis no colorímetro.

Fazem-se as leituras das alturas correspondentes aos 2 líquidos, das quais se deduz logo a % de furfurol na aguardente.

Assim procedendo, obtivemos os resultados que vão abaixo consignados :

#### QUADRO XVII

Furfurol nas aguardentes em mmgrs. por 100cc. de álcool anidro

N.o da amostra	Furfurol	N.o da amostra	Furfurol	N.o da amostra	Furfurol
1	0,85	13	1,41	30	1,12
2	2,24	14	1,26	31	1,11
3	1,47	15	2,25	32	1,46
4	3,47	16	2,44	33	0,61
Média	2,007	17	1,25	34	1,01
		18	2,55	35	2,31
		19	1,25		
5	1,60	20	2,30	Média	1,220
6	1,62	21	1,11		
7	0,79	22	1,98	36	0,76
8	1,14	23	1,43	37	2,13
9	1,23	24	0,68	38	1,17
10	1,55	25	0,81		
11	1,98	26	1,02	Média	1,353
12	1,68	27	1,13		
		28	0,98	39	0,80
Média	1,443	29	0,72	40	0,84
				41	0,72
		Média	1,445	42	1,35
				43	1,63
				Média	1,068
				44	0,97

Observando-se os resultados obtidos pelos autores, percebe-se bem que a variação do furfurool foi pequena e regular durante o envelhecimento. Não obstante, tem-se a impressão de que o furfurool aumenta com a idade de conservação da aguardente.

O resultado verificado com a amostra n.º 4, talvez venha em abono dos que admitem que a madeira tem relevante importância na maior ou menor proporção de furfurool presente numa aguardente.

Nos alcoóis industriais a sua percentagem é muito menor, justamente por se tratar de produtos obtidos de vinhos muito mais limpos, menos densos e, conseqüentemente, menos susceptíveis de produzir furfurool por pirogenação e, além disso, porque, por via de regra, a destilação se faz com vapor e a conservação se dá em recipientes metálicos.

Os dados abaixo dos autores mostram, para diferentes classes de alcoóis, a percentagem de furfurool, em miligramas, relativa ao álcool anidro.

QUADRO XVIII  
Furfurool nos alcoóis

N.º da amostra	CLASSE	Furfurool
1	Banana .....	0,56
2	Banana .....	0,57
3	Banana .....	0,69
4	Banana .....	0,56
5	Mandioca (malte) coração .....	0,34
6	Mandioca (malte) cabeça .....	0,74
7	Mandioca (HCl) .....	0,28
8	Cana .....	0,35
9	Açúcar mascavo .....	0,25
10	Mel de 2.º jacto .....	0,39
11	Mel de 3.º jacto .....	0,23
12	Mel de abelha .....	0,27
13	Poulenc Freres (Francés) .....	0,25
14	Constantino Matheus & Cia. ....	0,53

#### 11 — COEFICIENTE DE IMPUREZAS

Os caracteres organolépticos que dão valor comercial às aguardentes são na sua quase totalidade, devidos ao coeficiente de impurezas ou de compostos secundários que as mesmas apresentam. Daí a grande importância econômica e analítica que os "não-álcool" apresentam.

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 grupadas nas seguintes classes principais:

- a — alcoóis superiores;
- b — ácidos;
- c — aldeídos;
- d — ésteres.

Na primeira classe figuram os alcoóis de peso molecular elevado como o amílico, o butílico, o iso-butílico, o propílico, o hexílico, o eptílico e o octílico; na segunda classe destacam-se pela importância, os ácidos voláteis, carbônico, fórmico, acético, butírico, propiônico, valeriânico, caprônico, caprílico, caprínico, pelargônico e enântico; na classe dos aldeídos aparecem o etílico, metaldeído, paraldeído, butílico, valérico, furfurool e enântico; na última classe predomina o acetato de etilo, além de pequenas quantidades de outros ésteres resultantes da ação dos ácidos e alcoóis acima referidos. Ao lado destas impurezas principais, podem aparecer ainda as bases aromáticas, terpenos, canfenos, etc.

Estas impurezas por serem abundantes nas aguardentes, são consideradas produtos normais. Quando a análise química revela um valor numérico baixo para o coeficiente de impurezas, pode-se admitir, com grande probabilidade de acertar, que se trata de álcool industrial bem retificado que foi posteriormente transformado em aguardente, por hidratação, aromatisação e edulcoramento. É que nos alcoóis industriais, ao contrário do que se passa com as aguardentes, a proporção dos "não-álcool" ou impurezas é mínima e esse mínimo constitui, sem dúvida, um fator de qualidade. Quanto menor o coeficiente de impurezas mais fino será o álcool em questão.

Nos alcoóis finos, cujos produtos de cabeça e de cauda foram separados criteriosamente, o coeficiente de impurezas não deve passar de 10 a 20 miligramas, calculado para 100 cc. de álcool anidro. Nos alcoóis ordinários do comércio pode-se admitir até 40 a 50 miligramas. O que passar daí é considerado álcool inferior, de segunda qualidade, mal retificado. Como tais alcoóis não têm quase aldeídos (produtos de cabeça) nem alcoóis superiores (produtos de cauda), o pequeno coeficiente de impurezas é quase que só constituído de ácidos e de ésteres.

Os autores, em alcoóis, por eles preparados encontraram os seguintes resultados para o coeficiente de impurezas, comparativamente com os de análises compiladas de outros autores

**QUADRO XIX**  
**Coefficiente de impurezas dos alcoóis industriais**

Classe	Impurezas voláteis em miligramas por 100 cc. de álcool anidro					Alcoóis superiores	Coefficiente de impurezas
	Ácidos	Esteres	Aldeídos	Furfurool			
Fino .....	1,8	2,4	—	—	—	—	4,2
Fino .....	2,5	1,8	—	—	—	—	4,3
Retificado .....	1,5	2,5	—	—	2	—	6,0
Retificado .....	2,5	3,6	0,1	—	2,9	—	9,1
Retificado de 2.a .....	5,0	18,6	11,5	—	7,30	—	42,4
Mal retificado .....	15,0	55,0	20,0	1,2	70,0	—	161,2
Mandioca .....	3,5	10,2	27,2	0,34	149,41	—	190,65
Banana .....	3,4	40,0	13,5	0,56	419,36	—	476,82
Banana .....	5,6	57,6	16,4	0,57	452,71	—	532,88
Banana .....	5,6	25,9	21,9	0,69	499,77	—	553,86



Pela eficiente separação dos produtos de cabeça e nua separação dos produtos de cauda, os 4 últimos alcoóis preparados pelos autores nos laboratórios da Luiz de Queiroz, revêlam-se com um coeficiente de impurezas por demais elevado, tanto quanto se fossem aguardentes. Ao contrário, nos alcoóis finos obtidos na grande indústria esse coeficiente é de 100 vezes menor.

Assim procedemos, justamente para salientar o valor da retificação na separação dos alcoóis industriais. Mesmo em coluna retificadora de laboratório é perfeitamente possível a obtenção de alcoóis mais finos. É bastante fazer-se um fracionamento conveniente do destilado, aproveitando-se tão somente o produto de coração, constituído pelo álcool de melhor qualidade.

Nos aguardentes o coeficiente de impurezas é por demais variável e depende substancialmente da composição e correção do mosto da perfeição da fermentação do sistema de destilação do vinho e do modo de conservação do produto. Em geral muito elevado, não menos que 200 miligramas, pode atingir até 1.300 miligramas, tendo como termo médio de 500 a 700 mmgrs.

As aguardentes de cana dão sempre, em igualdade de condições, um coeficiente de impurezas menor que as obtidas a partir dos melaços residuais da fabricação do açúcar de cana.

No quadro seguinte damos os resultados obtidos nas análises efetuadas para o cálculo do coeficiente de impurezas das diferentes aguardentes examinadas.

## QUADRO XX — Coeficiente de impurezas das aguardentes

N.º da amostra	Impurezas voláteis em miligramas por 100 cc. de álcool anidro					Coeficiente de impurezas
	Furfurool	Ésteres	Aldeídos	Ácidos	Alcoóis superiores	
1	0,85	401,93	72,00	230,52	407,10	1.112,40
2	2,24	290,30	47,76	40,44	289,92	670,66
3	1,47	256,22	57,78	40,32	272,94	628,73
4	3,47	298,93	86,64	229,83	675,58	1.294,45
Médias	2,007	311,845	66,045	125,278	411,385	926,560
5	1,60	174,46	43,75	23,52	139,70	383,03
6	1,62	297,17	36,62	41,38	119,40	496,19
7	0,79	273,06	49,27	47,96	285,00	656,08
8	1,14	197,64	27,04	37,26	193,86	456,94
9	1,23	414,19	40,26	75,56	317,42	848,66
10	1,55	424,53	40,75	75,00	416,15	957,98
11	1,98	427,94	31,16	77,91	397,52	936,51
12	1,68	403,45	39,11	81,09	373,24	898,57
Médias	1,443	326,555	38,495	57,286	280,286	704,239
13	1,41	182,83	22,77	34,71	180,26	421,48
14	1,26	172,65	25,40	23,68	196,00	418,99
15	2,25	229,06	24,70	30,54	161,62	448,17
16	2,44	191,70	38,49	37,89	167,44	437,96
17	1,25	110,93	22,25	37,82	137,26	310,51
18	2,55	147,44	21,60	31,73	274,43	477,75
19	1,25	169,57	32,68	46,28	133,72	383,50
20	2,30	102,64	20,42	25,33	143,93	294,62
21	1,11	239,96	10,24	46,65	159,80	457,76
22	1,98	99,46	20,07	22,35	176,72	320,58
23	1,43	157,34	30,89	57,43	273,66	520,75
24	0,68	127,29	24,25	53,36	117,41	322,99
25	0,81	131,67	12,77	52,29	160,30	357,84
26	1,02	133,82	22,86	46,62	439,42	643,74
27	1,13	115,51	19,25	41,02	309,53	486,44
28	0,98	50,22	6,62	20,68	224,10	302,60
29	0,72	78,16	8,37	24,82	130,44	242,51
Médias	1,445	143,544	21,360	37,247	199,178	402,774
30	1,12	106,77	22,03	39,02	185,06	354,00
31	1,11	90,37	20,44	18,54	168,37	298,83
32	1,46	90,40	11,38	22,53	98,71	224,48
33	0,61	139,83	7,25	36,03	130,14	213,86
34	1,01	106,42	11,30	39,04	92,69	250,46
35	2,31	91,70	26,89	24,79	158,50	304,19
Médias	1,220	104,250	16,548	29,992	138,911	290,921
36	0,76	69,540	—	148,82	304,00	—
37	2,13	—	—	127,03	—	—
38	1,17	—	—	131,36	—	—
Médias	1,353	69,540	—	135,736	304,00	—
39	0,80	65,80	14,75	23,81	81,04	186,20
40	0,84	69,09	15,23	22,84	127,58	235,58
41	0,72	74,43	17,57	24,61	131,20	248,53
42	1,35	75,10	18,67	28,38	97,62	221,12
43	1,63	145,53	29,12	30,12	131,13	337,53
Médias	1,068	85,990	19,068	35,952	113,714	255,792
44	0,97	389,18	36,74	175,02	398,12	1.000,03

Um exame destes dados, bem como do gráfico correspondente, nos mostra claramente que o coeficiente de impurezas foi de fato muito variável, mesmo considerando-se as aguardentes de mesma espécie e da mesma idade. Isto se explica porque além destas, muitas outras causas existem que fazem variar o coeficiente de impurezas.

Comparando-se, por idade, verifica-se que o envelhecimento cooperou para o aumento dos "não-álcool" nas aguardentes envelhadas :

Idade	Não-álcool
13 anos .....	926,560
12 anos .....	704,239
10 anos .....	402,774
9 anos .....	290,921
menos de 1 ano .....	255,792
Velha .....	1.000,030

Em consequência da alta riqueza em ésteres e em alcoóis superiores as aguardentes de pera, correspondentes às amostras de 9 a 12, acusaram um alto coeficiente de impurezas. Aliás esta é uma das características essenciais das aguardentes de frutas. Assim, éle varia no Kirsch de 350 a 700; no Quetsch de 270 a 1.200; na de Sidra, de 620 a 850; no conhaque, de 350 a 800, etc.

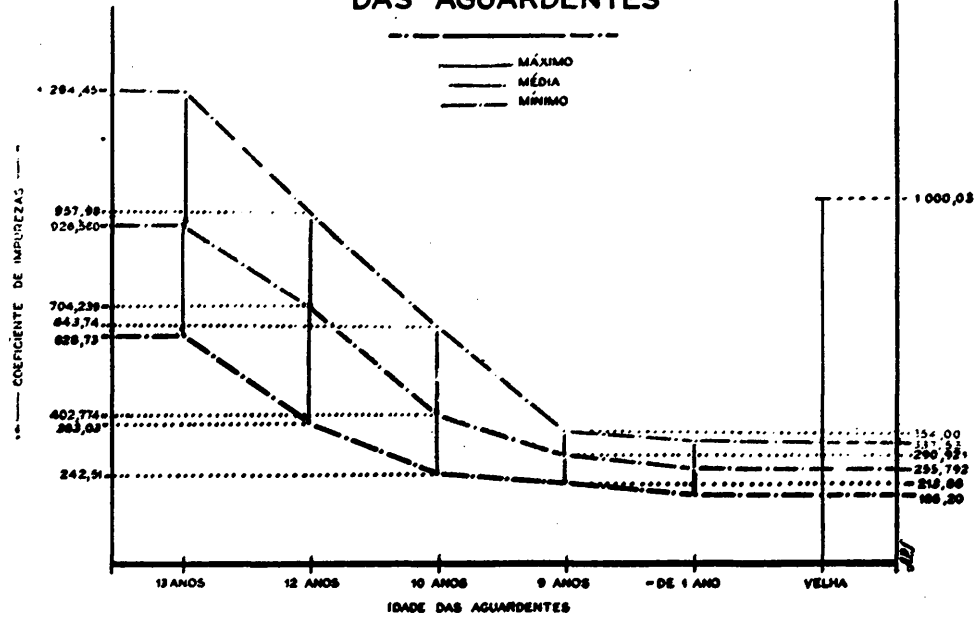
Muitos autores admitem que no coeficiente de impurezas das aguardentes de frutas, há uma forte predominância de ésteres sobre os alcoóis superiores, pelo que a relação alcoóis/ésteres é sempre inferior à unidade. Este fato encontrou confirmação nos nossos resultados analíticos para as aguardentes de pera.

Justamente pela importância que o corpo de impurezas apresenta, não só no julgamento da qualidade da aguardente como na distinção dos diferentes tipos e origens, é que se tentado fixar relações numéricas entre os principais constituintes das impurezas.

Assim, por exemplo, LUSSEON fixa o coeficiente de impurezas entre 250 a 300 miligramas por litro para as aguardentes de vinho, enquanto que outros autores consideram este valor muito elevado. Aguardente com menor corpo é suspeita de que se trate de produto que foi adicionado de álcool industrial ou ainda de aguardente imprópriamente conservada. Todas as aguardentes examinadas satisfizeram esta exigência.

— GRÁFICO X —

### VALORES MÁXIMO, MÍNIMO E MÉDIO DO COEFICIENTE DE IMPUREZAS DAS AGUARDENTES



LUSSON e ROCQUES estabeleceram o coeficiente de oxidação para os conhaques franceses, segundo a expressão :

$$\frac{\text{aldeídos — ácidos}}{\text{impurezas totais}} \times 100$$

Esta relação é muito importante para se aquilatar da qualidade dos conhaques velhos, pois deve aumentar com a idade, embora não seja o acréscimo proporcional ao tempo de conservação. Para efeito comparativo, dando-se às impurezas totais o valor 100, o coeficiente de oxidação será de 10 a 15 nas aguardentes novas, recém distiladas, podendo variar de 30 a 35 nas velhas. Valores maiores que 35 revelam aguardentes de composição anormal.

Procurando verificar se este coeficiente poderia se aplicar às aguardentes pelos autores examinadas, resultaram os seguintes dados :

### QUADRO XXI

#### Coeficiente de oxidação das aguardentes

N.º da amostra	Coeficiente de oxidação	N.º da amostra	Coeficiente de oxidação	N.º da amostra	Coeficiente de oxidação
1	27,16	13	13,51	30	14,40
2	13,15	14	11,71	31	13,04
3	15,28	15	12,32	32	15,10
4	24,45	16	17,43	33	20,21
		17	19,34	34	20,99
Média	21,728	18	11,16	35	16,98
		19	20,59	Média	15,99
5	17,56	20	15,52		
6	15,71	21	12,42	36	—
7	14,84	22	13,23	37	—
8	14,07	23	16,96	38	—
9	13,64	24	24,02	Média	—
10	12,00	25	18,18		
11	11,64	26	10,79	39	20,70
12	13,37	27	12,39	40	16,16
		28	9,02	41	16,97
Média	13,625	29	13,64	42	21,28
		Média	14,550	43	17,55
				Média	18,532
				44	21,16

Para melhor e mais fácil julgamento, resumimos no quadro abaixo, os valores médio, máximo e mínimo das aguardentes examinadas, separadamente, por idade, conforme se vê abaixo :

Idade	Média	Máximo	Mínimo
13 anos .....	21,728	27,16	13,15
12 anos .....	13,625	17,56	11,64
10 anos .....	14,550	24,02	9,02
9 anos .....	15,990	20,99	13,04
menos de 1 ano .....	18,532	21,28	16,16
Velha .....	21,16	—	—

Como se poderá observar, os resultados foram por demais disparatados para se poder tirar qualquer conclusão acertada. Não obstante, a ser correta a aplicação do coeficiente de oxidação de LUSSON e ROCQUES a todas as aguardentes, só podemos admitir que o sistema de envelhecimento das amostras examinadas foi defeituoso, coisa aliás já por várias vezes por nós salientada, pois o referido coeficiente de oxidação, por via de regra, manteve-se dentro dos limites de 10 a 15, com valores médios sempre superiores a 10, característicos de aguardentes ainda novas.

A amostra n.º 4, que foi a única conservada normalmente em barril de 100 litros, de madeira, acusou apenas 24 de coeficiente de oxidação à despeito de ter 13 anos de idade.

Somos, por isso, levados a crer que o referido coeficiente de oxidação de LUSSON não se pode aplicar indistintamente a todas as aguardentes, a não ser que se modifiquem os valores apontados pelos autores referidos.

Não obstante as considerações diversas tecidas ao redor do coeficiente de impurezas, nem sempre é fácil só por meio dele distinguir um produto genuíno de um obtido a partir do álcool. Daí a vantagem de se complementar ou preceder a análise química com as provas de degustação.

### CONCLUSÕES

- 1 — A cor, por si só, não é critério seguro para julgamento da idade de uma aguardente, porquanto, embora seja verdade que ela adquire durante o envelhecimento uma coloração mais ou menos acentuada, pela adição de extrato de carvalho numa aguardente recém distilada, conseguem-se os mesmos resultados.

- 2 — Em igualdade de condições, a intensidade colorimétrica de uma aguardente vai depender da natureza da madeira e das condições de armazenamento.
- 3 — Pelos inúmeros resultados experimentais obtidos pelos autores, não resta a menor dúvida que a facilidade de fermentação, a resistência do levedo, o rendimento e a qualidade da aguardente, são fatores dependentes da variedade de cana.  
Em aditamento, presumimos que a variedade de cana tem também influência sobre a alteração da composição da aguardente submetida ao envelhecimento.
- 4 — Todos os fenômenos de envelhecimento das aguardentes são acompanhados pela diminuição do seu volume, que se dá de maneira contínua e lenta, porém, dependente das condições de acondicionamento e ambiência.
- 5 — Durante o envelhecimento da aguardente, pela evaporação, a graduação alcoólica é profundamente afetada, variando para mais ou para menos, segundo o estado higrométrico e a temperatura do local de armazenamento do vasilhame.
- 6 — O peso específico da aguardente é inversamente proporcional à sua graduação alcoólica, mas diretamente proporcional ao extrato, uma vez que êle é o indicador da proporção de impurezas dissolvidas presentes na aguardente.
- 7 — 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.
- 8 — Quanto mais velha fôr uma aguardente maior será o seu extrato, pois êste é fruto direto da ação dissolvente da aguardente sobre as matérias extrativas solúveis da madeira. Não obstante, considerado isoladamente, o extrato não tem valor na decisão da idade de uma aguardente, pois nada mais fácil que fazê-lo variar à vontade para mais ou para menos artificialmente.

- 9 — Durante o envelhecimento natural, as aguardentes se enriquecem de acidês tanto por via física (dissolução do tanino e matérias tanóides), como por via química (ação oxidante do oxigênio do ar), porém, nunca por via biológica (ação microorgânica).
- 10 — Os ésteres originados durante o envelhecimento, pela ação dos ácidos sobre os alcoóis, são os principais fatores do "bouquet" de uma aguardente, razão pela qual tudo se deve fazer para que a eterificação de uma aguardente em conservação não seja limitada.
- 11 — Pelo arejamento aumenta-se a formação dos ésteres apressando o seu envelhecimento e melhorando as suas qualidades organolépticas.
- 12 — Pela elevada proporção de alcoóis superiores normalmente presentes numa aguardente, deve-se considerar como de alto valor discriminativo a sua indicação analítica.
- 13 — Não são os alcoóis superiores o elemento responsável pelas funestas consequências do alcoolismo, mas sim a elevada % de álcool etílico ingerida.
- 14 — Os aldeídos aparecem sempre em elevada % nas aguardentes brasileiras, em consequência da prática comum de não se separar os produtos de cabeça durante a destilação. Sendo êles produtos intermediários da oxidação do álcool o seu teor cresce com o tempo de conservação, pois à medida que a aguardente envelhece eleva-se a proporção dos seus produtos de oxidação.
- 15 — A idade, pouca ou nenhuma influência tem sobre a quantidade de furfurol 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 furfurol comparativamente ao mesmo vinho destilado sem este tratamento.
- 16 — Apesar da proporção do coeficiente de impurezas ser muito variável, as aguardentes de boa qualidade, por via de regra, acusam um coeficiente elevado, nunca inferior a 200 miligramas.
- 17 — O coeficiente de oxidação de LUSSON-ROCQUES não pode ser aplicado indistintamente a qualquer classe de aguardente, reservando-se especificamente para os coñhaques.



## SUMMARY

- 1 — Colour, by itself, does not constitute a solid ground for judging of the age of a brandy because the more or less pronounced colour it acquires through aging can also be obtained by the addition of oak essence to newly distilled brandy.
- 2 — Under the same conditions, colour intensity of a brandy will depend upon the nature of the wood and the condition of the storage.
- 3 — In accordance with the experimental results obtained by the present writers it rests no doubt that fermentation facility ferment resistance, produce and quality of the brandy all are factors depending upon the variety of the sugar cane. In addition, the authors presume that the variety of sugar cane has also influence upon the alteration of composition of the brandy submitted to aging.
- 4 — All aging phenomena of the brandy are accompanied by volume decreasing, what happens in a slow and continuous manner depending upon storage and environment conditions.
- 5 — During brandy aging the alcoholic degree is greatly affected by evaporation, increasing or decreasing in accordance to the hygrometric state of the air and the temperature in the place where the tuns are stored.
- 6 — The specific weight of the brandy is inversely proportional to its alcoholic degree, but directly proportional to the extracts since the latter indicates the amount of dissolved residues.
- 7 — Brandy which shows high specific weight together with high alcoholic degree cannot be considered as aged. It may, however, be taken for brandy artificially coloured in order to conceal its actual age.
- 8 — The amount of extracts increases with aging, since it is the result of the solvent action of the brandy upon the soluble extractive substances of the wood. Notwithstanding that the extract, considered alone, has no value in determining the age of a brandy, since nothing easier is than to make it change artificially.

- 9 -- During aging the brandy get acidity in physiological as well as in physical way, but never by the action of micro-organisms.
- 10 -- The esthers produced during aging by the action of acids upon alcohols are the mean factors of the savour (bouquet) of a brandy and therefore every thing shall be done for the esterification of a preserved brandy being not limited.
- 11 -- Aëration increases esther formation, reduces the aging-time and turn better the taste qualities of the brandy.
- 12 -- Due to the great proportion of high alcohols ordinarily found in the brandy, their analytical discrimination will be greatly important.
- 13 -- The high alcohols are not responsible for the disastrous consequences of the alcoholism, but the high percentage of ethyl alcohol present in the brandy.
- 14 -- The aldehydes appear always in high rate in the brazilian brandys in consequence of some intermediary products of the oxydation of the alcohols being left in the brandys during aging.
- 15 -- The age has little or no influence on the quantity of phurphurol present in a brandy whose amount varies greatly the manner in which the wines to be distilled are treated. Wines centrifugalized or filtered before distillation always give rise to brandys poorer in phurphurol as compared with those distilled without these treatments.
- 16 -- Though greatly variable, brandys of good qualities generally show a high residues coefficient, never under 200 mnig
- 17 -- Lusson -- Rocques oxydation coefficient cannot be indiscriminately applied to any brandy class, being, on the contrary, specifically destined to cognacs.

## BIBLIOGRAFIA

- ALMEIDA, Jayme Rocha de — 1935 — Fabricação do álcool e da pinga de banana, Rev. de Agric., vol. 10, p. 125.
- ALMEIDA, Jayme Rocha de — 1940 — Alcool e destilaria.
- BAUDOIN, A. — 1893 — Les eaux-de-vie.
- BOTELHO, Jaci — 1945 — Impurezas do álcool etílico, Bras. Açuc., ano XIII, n. 6, p. 99.
- BOULLANGER, Eugenic — 1929 — Destilaria agricola e industrial
- CALVET, Louis M. — 1941 — Alcools.
- MARTINEZ, Julia Elena — 1941 — El cognac.
- PACOTTET, P. e GUITTONNEAU, L. — 1922 — Aguardientes y vinagres
- TAVEIRA, Mario — 1937 — Sobre a regulamentação das bebidas fortemente alcoólicas, 3.º Congr. Sul Amer. de Química, vol. VI, 7.a Sec., p. 713.
- VILLAVECCHIA, Victor — 1919 — Tratado de Química analítica aplicada.