

ENVELHECIMENTO ACELERADO DE AGUARDENTES VINICAS NA PRESENÇA DE FRAGMENTOS DE MADEIRA. INFLUÊNCIA NOS COMPOSTOS ODORANTES

Caldeira I.¹, Anjos O.^{2,3}, Portal V.², Canas S.¹*

¹- ex-Estação Vitivinícola Nacional (EVN) – Laboratório de Investigação Agrária (L-INIA)-Instituto Nacional de Recursos Biológicos (INRB, IP), Quinta da Almoinha - 2565-191 Dois Portos, Portugal.

Tel +351-261712106 Fax +351-261712426 e-mail: evn.icaldeira@mail.net4b.pt

²Escola Superior Agrária de Castelo Branco, Apartado 119, 6000 Castelo Branco, Portugal.

Tel +351-272339900 Fax +351-272339901 e-mail: ofélia@esa.ipcb.pt

³CERNAS – Centro de Estudos de Recursos Naturais, Ambiente e Sociedade, Bencanta, 3040-316, Coimbra, Portugal

Palavras-chave: aguardente vínica, envelhecimento, madeira, compostos odorantes.

Resumo: A tecnologia de envelhecimento tradicional, que consiste na colocação da aguardente vínica em vasilhas de madeira durante vários anos, é uma técnica morosa e onerosa. Assim, têm vindo a ser introduzidas e desenvolvidas novas técnicas, com o intuito de otimizar o processo e reduzir os custos. Uma dessas novas técnicas consiste em introduzir pedaços de madeira (aparas, toros ou outras formas) na bebida a envelhecer, condicionada em depósitos de inox. Têm sido realizados muitos estudos em vinhos, mas em aguardentes a experimentação é escassa [1, 2].

Assim, este trabalho teve como objectivo avaliar a influência da utilização de alternativas ao envelhecimento de aguardentes em vasilhas de madeira, na composição química das aguardentes obtidas, dando particular atenção aos compostos odorantes provenientes da madeira.

Para tal, uma mesma aguardente vínica da Lourinhã foi submetida a um processo de envelhecimento, com três formas de madeira: aguardente colocada em vasilha de madeira (V), aguardente colocada em vasilha de inox com introdução de madeira sob a forma de dominós (D) e aguardente colocada em vasilha de inox com introdução de madeira sob a forma de tábuas (T), tendo sido colhidas amostras de aguardente, ao fim de 180 dias de envelhecimento, para análise e quantificação dos compostos odorantes.

Os resultados obtidos mostram que a forma da madeira teve um efeito altamente significativo na maioria dos compostos analisados. No caso dos compostos odorantes derivados da lenhina da madeira (fenois voláteis e vanilina), os teores mais elevados foram encontrados nas aguardentes envelhecidas na presença de fragmentos (dominós ou tábuas), enquanto para os compostos odorantes derivados das hemiceluloses da madeira (ácido acético e aldeídos furânicos) os teores mais elevados foram determinados nas aguardentes envelhecidas em vasilha de madeira.

Os resultados deste trabalho sugerem a possibilidade de diferenciação química das aguardentes, em função da tecnologia de envelhecimento.

INTRODUÇÃO

O envelhecimento da aguardente vínica implica obrigatoriamente um período de estágio numa vasilha de madeira. Durante este estágio a aguardente sofre várias modificações físico-químicas, as quais resultam na obtenção de um produto com características sensoriais muito diferentes das apresentadas pelo destilado, à saída do equipamento de destilação.

A extracção e subsequente transformação dos compostos da madeira ao longo do envelhecimento detêm uma importância fundamental na composição físico-química e nas características sensoriais da aguardente obtida, sendo essencialmente condicionadas pelo tipo de madeira e pelo tratamento térmico das vasilhas, realizado aquando do seu fabrico [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13].

As modificações sensoriais ocorridas nas aguardentes traduzem-se em alterações de cor, aroma e sabor. No que respeita ao aroma, percepção resultante do estímulo que algumas substâncias voláteis provocam no sentido do olfacto, os trabalhos de investigação começaram por realizar a identificação exaustiva dos compostos voláteis das aguardentes. No entanto, sabe-se hoje que apenas alguns desses compostos voláteis contribuem efectivamente para o aroma, designando-se esses compostos por odorantes-chave. No caso das aguardentes envelhecidas, os nossos trabalhos permitiram identificar os principais odorantes, verificando-se que vários desses compostos são provenientes da madeira [13, 14].

O facto da tecnologia de envelhecimento tradicional ser uma técnica onerosa e morosa conduziu à introdução e desenvolvimento de novas técnicas, com o intuito de otimizar o processo e reduzir os custos inerentes. Uma dessas novas técnicas consiste em introduzir pedaços de madeira (aparas, toros ou de outras formas) na bebida a envelhecer, condicionada em depósitos de inox. Neste contexto, têm sido realizados diversos estudos em vinhos [15,16], mas poucos foram os trabalhos realizados em aguardentes [1, 2].

Assim, este trabalho teve como objectivo avaliar a influência da utilização de tecnologias alternativas ao envelhecimento de aguardentes em vasilhas de madeira, na composição físico-química das aguardentes obtidas, dando particular atenção aos compostos odorantes provenientes da madeira.

MATERIAIS E MÉTODOS

Esquema de ensaio: O ensaio foi delineado como um factorial duplo, envolvendo os factores espécie botânica (com duas modalidades) e forma da madeira (com 3 modalidades) e duas repetições, num total de 12 unidades experimentais (Tabela 1).

Amostragens: Neste trabalho foram analisadas aguardentes recolhidas ao fim de 180 dias de envelhecimento.

Quantificação de alguns compostos odorantes da aguardente: As aguardentes, previamente diluídas para 20% v/v, foram submetidas a uma extracção líquido-líquido, com diclorometano, de acordo com as condições propostas e avaliadas em Caldeira *et al.* [17]. Os extractos obtidos foram analisados por cromatografia gás-líquido de alta resolução, utilizando um método baseado em Caldeira *et al.* (17), com algumas modificações nas condições cromatográficas.

A identificação provável dos compostos foi realizada injectando padrões nas mesmas condições cromatográficas.

A quantificação foi realizada com base nas curvas de calibração, elaboradas para cada composto. Para tal, soluções hidroalcoólicas a 20% com diferentes teores dos vários compostos odorantes foram submetidas a uma extracção líquido-líquido e posterior análise cromatográfica, em condições idênticas às utilizadas na análise das amostras de aguardente.

Os resultados apresentados são expressos em mg.dm^{-3} , para todos os compostos.

Tabela 1 – Modalidades do ensaio realizado.

Modalidade	Madeira	Forma da madeira
CTVM	Castanheiro	Vasilha de madeira (650L)
CLVM	Carvalho Limousin	Vasilha de madeira (650L)
CTTab	Castanheiro	Tábuas adicinadas à aguardente em vasilha de inox de 40L*
CLTab	Carvalho Limousin	Tábuas adicinadas à aguardente em vasilha de inox de 40L*
CTDo	Castanheiro	Dominós adicionados à aguardente em vasilha de inox de 40L*
CLDo	Carvalho Limousin	Dominós adicionados à aguardente em vasilha de inox de 40L*

* relação superfície de madeira/volume de aguardente é equivalente à das vasilhas de madeira de 650L

Análise estatística dos resultados

O tratamento dos resultados foi efectuado recorrendo à análise de variância (ANOVA), com efeitos fixos, para os valores observados da concentração dos diferentes compostos odorantes. O programa utilizado foi o Statistica da Statsoft.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 apresentam-se três cromatogramas de aguardentes envelhecidas com diferentes formas da mesma madeira (castanheiro), onde se encontram assinalados apenas os compostos odorantes provenientes da madeira, que foram identificados e quantificados.

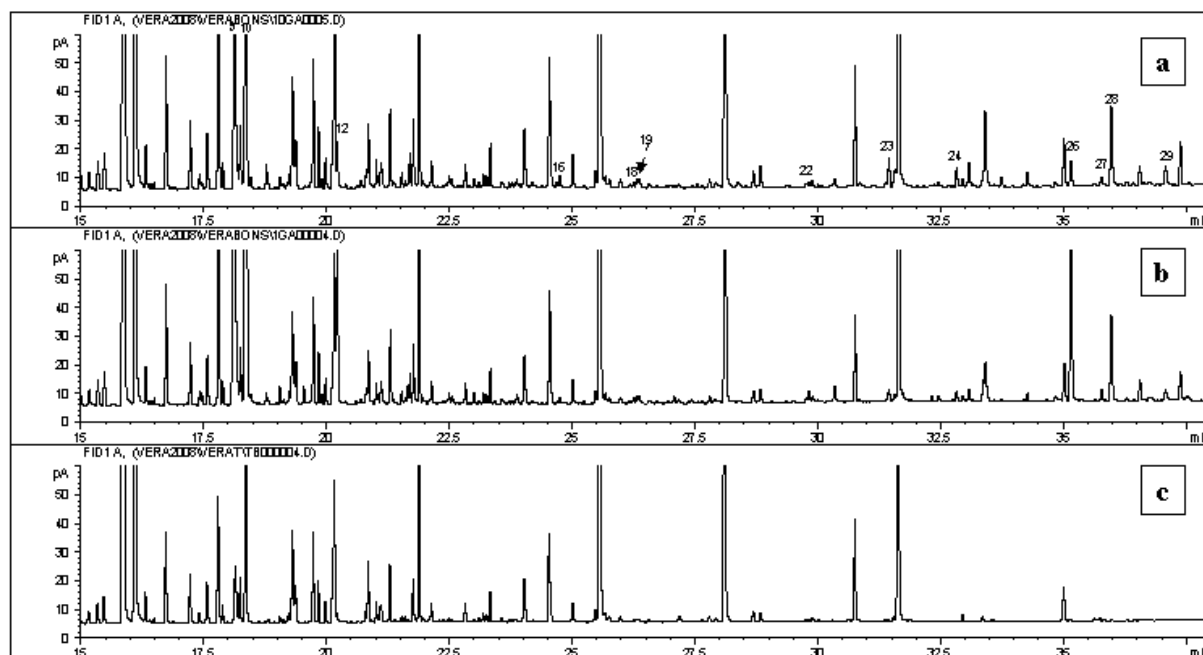


Figura 1 – Cromatogramas das aguardentes envelhecidas em vasilha de castanheiro (b), na presença de dominós (a) e na presença de tábuas (c). Compostos odorantes provenientes da madeira: 9-ácido acético, 10-furfural, 12-5-metilfurfural, 16-guaiacol, 18-cis- β -metil- γ -octalactona, 19-4-metilguaiacol, 22-eugenol, 23-siringol, 24-4-metilsiringol, 26-HMF, 27-4-alilsiringol, 28-vanilina, 29-acetovanilona

Encontram-se assinalados os fenóis voláteis (guaiacol, eugenol, 4-metilguaiacol, 4-metilsiringol, siringol, 4-alilsiringol), cuja presença nas aguardentes poderá resultar, por um lado, da degradação das lenhinas da madeira, mas também do vinho, onde existem em teores consideráveis [18]. Os resultados anteriores [13, 14] demonstraram que os fenóis voláteis são odorantes importantes da aguardente envelhecida.

Também a vanilina, um aldeído fenólico resultante da degradação das lenhinas da madeira, revelou-se como um importante composto odorante nas aguardentes envelhecidas [13], apresentando uma forte correlação com o aroma a baunilha [14].

Encontram-se também identificados os três aldeídos furânicos (furfural, 5-metilfurfural e o 5-hidroximetilfurfural). O furfural e o 5-metilfurfural já existem no destilado, pelo que os seus teores na aguardente envelhecida são fortemente acrescidos da parte extraível da madeira, em resultado da degradação das hemiceluloses e da celulose. Estes compostos apresentaram importantes correlações com o descritor sensorial olfativo, frutos secos e torrado das aguardentes [14]. O ácido acético, é um composto odorante relevante, existente no destilado, mas cujo teor é acrescido, durante o envelhecimento, da parte extraída da madeira, em resultado da degradação das hemiceluloses.

Os isómeros da β -metil- γ -octalactona são também compostos que aguardente extrai da madeira durante o período de envelhecimento [9] e que aparecem associados a aromas de coco e adocicado [13,14].

Assim, procedeu-se à quantificação dos odorantes anteriormente mencionados, nas aguardentes em estudo. Efectuou-se igualmente a quantificação da acetovanilona, composto que é igualmente proveniente da madeira [18], mas cuja importância organoléptica na aguardente ainda não foi estabelecida.

Na Tabela 2 apresenta-se a percentagem de variação correspondente a cada factor estudado para cada um dos compostos analisados.

Tabela 2 – Resumo da análise de variância para as diferentes concentrações dos compostos odorantes que provêm da madeira em função de cada dos factores estudados.

Composto	Percentagem de variação por origem da Variação			
	Madeira (M) 1 GL	Forma (F) 2 GL	MxF 2 GL	Resíduo 6 GL
Furfural	0,6 (n.s.)	84,4(n.s.)	3,4(***)	11,7
5- Metilfurfural	0,0(n.s.)	85,9(***)	2,6(n.s.)	11,6
5-Hidroximetilfurfural	1,3(n.s.)	88,2(***)	0,9(n.s.)	9,6
Ácido acético	2,6 (n.s.)	86,1(***)	8,0(*)	3,3
Guaiacol	0,0(n.s.)	78,6(***)	10,8(n.s.)	10,6
Siringol	10,8(***)	62,6(***)	25,7(***)	0,9
Eugenol	0,0(n.s.)	77,6(***)	11,1(n.s.)	11,2
4-Metilguaiacol	0,0(n.s.)	59,3(***)	34,0(**)	6,8
4- Metilsiringol	0,0(n.s.)	59,3(***)	34,0(**)	6,8
4-Alilsiringol	0,6(n.s.)	0,0(n.s.)	94,4(***)	5,0
Vanilina	7,7(n.s.)	22,3(n.s.)	47,5(*)	22,6
Acetovanilona	5,4 (n.s.)	79,4 (**)	5,4 (n.s.)	9,8
cis- β -metil- γ -octalactona	51,1(***)	12,3(**)	32,9(**)	3,7

*** Altamente significativo; ** Muito significativo; *Significativo; n.s. Não Significativo;
GL – graus de liberdade;

O factor forma revelou-se de extrema importância dado que influenciou significativamente a maioria dos compostos odorantes analisados, enquanto que a espécie botânica da madeira apenas condicionou a concentração do siringol e da cis- β -metil- γ -octalactona

O factor forma afectou significativamente as concentrações de furfural, 5-metilfurfural e 5-hidroximetilfurfural, explicando respectivamente, 84,4, 85,9 e 88,2% da variação total observada. Pela análise da Tabela 3, é possível observar que, para estes compostos, as concentrações mais elevadas (e estatisticamente diferentes das restantes) são observadas para as aguardentes envelhecidas na vasilha de madeira.

Também para o ácido acético a variação explicada pela forma é de 86% da variação, verificando-se que os teores mais elevados ocorrem nas aguardentes envelhecidas em vasilhas.

Tabela 3 – Testes de comparação múltipla de médias (LSD) para as concentrações dos compostos odorantes ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) que provêm da madeira em função do factor forma (média/letra correspondente às diferenças significativas)

Composto	Forma da madeira					
	Dominós		Tábuas		Vasilhas	
Furfural	25,78	<i>a</i>	25,12	<i>a</i>	68,84	<i>b</i>
5- Metilfurfural	1,08	<i>a</i>	1,51	<i>a</i>	5,70	<i>b</i>
Hidroximetilfurfural	1,61	<i>a</i>	3,58	<i>a</i>	11,03	<i>b</i>
Acido acético	223,05	<i>a</i>	393,63	<i>b</i>	524,24	<i>c</i>
Guaiacol	0,23	<i>b</i>	0,00	<i>a</i>	0,04	<i>a</i>
Eugenol	0,12	<i>a</i>	0,24	<i>b</i>	0,25	<i>b</i>
4-Metilguaiacol	0,21	<i>b</i>	0,07	<i>a</i>	0,09	<i>a</i>
4- Metilsiringol	0,58	<i>b</i>	0,18	<i>a</i>	0,20	<i>a</i>
4- Alilsiringol	0,32	<i>a</i>	0,32	<i>a</i>	0,31	<i>a</i>
Siringol	0,91	<i>c</i>	0,23	<i>a</i>	0,31	<i>b</i>
Vanilina	1,43	<i>ab</i>	1,85	<i>b</i>	1,59	<i>ab</i>
Acetovanilona	0,33	<i>b</i>	0,17	<i>a</i>	0,20	<i>a</i>
cis- β -Metil- γ -octalactona	0,11	<i>a</i>	0,45	<i>b</i>	0,30	<i>b</i>

No que respeita aos fenóis voláteis (guaiacol, eugenol, 4- metilguaiacol, 4-metilsiringol, 4-alilsiringol e siringol), observou-se que o factor espécie botânica apenas influenciou os teores de siringol, verificando-se que as aguardentes envelhecidas em carvalho apresentam um teor mais elevado neste composto, em comparação com as aguardentes envelhecidas em madeira de castanheiro. O factor forma é altamente significativo para a maioria dos compostos, à excepção do 4-alilsiringol. Para a maioria dos fenóis voláteis observa-se (Tabela 3) a ocorrência dos teores mais elevados nas aguardentes envelhecidas na presença de dominós. Apenas para o eugenol se constata o inverso, sendo as aguardentes envelhecidas na presença de dominós as que apresentam teores inferiores deste composto

Não se detectou efeito do factor forma nos teores de vanilina.

Para a acetovanilona a variação explicada pela forma é de 79,4% da variação total, verificando-se um comportamento similar ao dos fenóis voláteis, dado que os maiores teores ocorrem nas aguardentes envelhecidas na presença de dominós (Tabela 3).

Verifica-se que o efeito da madeira é também altamente significativo para o composto cis- β -metil- γ -octalactona, explicando 51% da variação total, sobrepondo-se ao efeito observado para a forma da madeira (12,3%, ***). As aguardentes envelhecidas em carvalho

apresentam os teores mais elevados neste composto, em concordância com resultados obtidos em trabalhos anteriores [13].

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos, ainda que num período de envelhecimento muito curto, sugerem a possibilidade de discriminar as aguardentes, com base nos teores de compostos odorantes, em função da modalidade de envelhecimento utilizada. A variação dos teores dos compostos em função da forma, apresentou comportamentos distintos. Assim, para os compostos derivados dos polissacáridos da madeira (aldeídos furânicos e ácido acético) os teores mais elevados foram determinados nas aguardentes envelhecidas em vasilha, enquanto que para a maioria dos compostos derivados das lenhinas (fenóis voláteis) os teores mais elevados foram determinados nas aguardentes que envelheceram em contacto com os dominós.

Referências

- [1] - T. G. Almeida, T. G. Cinética de extracção de compostos fenólicos da madeira por aguardente. Modelização de diferentes formas de utilização de madeiras. Trabalho de fim de curso em Engenharia. Agro- Alimentar. UTL-ISA, Lisboa. (2002).
- [2] - T. Almeida, A.Mateus, A.P. Belchior, S. Canas *Ciência Téc. Vit.*, 18, 29-41 (2003)..
- [3] - J. F. Guymon, E.A. Crowell *Wines & Vines*, 1, 23-25. (1970).
- [4] - M. Onishi, J.F. Guymon, E.A. Crowell, *Am. J. Enol. Vitic.*, 28, 152-158 (1977).
- [5] - J. Artajona *Viticultura/Enologia Profesionalm*, 14, 61-72 (1991).
- [6] - Ph Rabier, M.Moutounet . *In: Les eaux de vie traditionnelles d`origine viticole*. 220-230. Bertrand A., TEC & DOC-Lavoisier, Paris. (1991)
- [7] - J.L. Puech., J.P. Lepoutre, R. Baumes, C. Bayonove, M. Moutounet *In: Elaboration et connaissance des spiritueux*. 583-588. Cantagrel R. (ed.), TEC & DOC-Lavoisier e BNIC, Cognac. (1992)
- [8] -C. Viriot, A. Scalbert, C. Lapiere, M. Moutounet *J. Agric. Food Chem.*, 41, 1872-1879. (1993).
- [9] - E. Guichard, N. Fournier, G. Masson, J.L. Puech *Am. J. Enol. Vitic.* 46, 419-423. (1995).
- [10] - S. Canas, M.C. Leandro, M.I. Spranger, A.P. Belchior. *J. Agric. Food Chem.*, 47, 5023-5030. (1999)
- [11] - A.P. Belchior, I. Caldeira, S. Costa, C. Lopes, G. Tralhão, A.F.M.Ferrão, A.Mateus *Ciência Tec. Vitiv.*, 16, 81-94. (2001)
- [12] - S.Canas *Estudo dos compostos extraíveis de madeira (Carvalho e Castanheiro) e dos processos de extracção na perspectiva do envelhecimento em Enologia*. 303 p. Tese de Doutoramento em Engenharia Agro-Industrial, UTL-ISA, Lisboa (2003).
- [13] - I. Caldeira *O aroma de aguardentes vnicas envelhecidas em madeira. Importância da tecnologia de tanoaria* 238.p. Dissertação para obtenção do grau de doutor em Engenharia Agro-Industrial, Instituto Superior de Agronomia - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa. (2004)
- 14-I. Caldeira, R. Bruno de Sousa, A.P. Belchior, M.C. Clímaco *Ciência Tec. Vitiv* 23(2) 97-110 (2008)
- [15] - M.C. Clímaco; M.L. Avelar; N. Eiriz; I. Caldeira.; J. Rodrigues, V. Rodrigues; V. Miguel, J. Sardinha *In Livro de Actas do 6º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo*, pp. 148-155. (2004)
- [16] - N.Eiriz, J.F. Santos Oliveira, M.C. Clímaco *Ciência Téc. Vitiv*, 22(2) 63-71.(2007).
- [17] - I.Caldeira, R. Pereira, M.C. Clímaco, A.P. Belchior, R. Bruno de Sousa . *Anal. Chim. Acta* 513, 125-134. (2004)
- [18] - P.Chatonnnet. *Influence des procédés de tonnellerie et des conditions d`élevage sur la composition et la qualité des vins élevés en fût de chêne*. 268 p. Thèse Doctorat. UFR Institut d`Oenologie, Université de Bordeaux II, Bordéus. (1995)