

ENSAIO LABORATORIAL SOBRE A CINÉTICA DE EXTRACÇÃO DE COMPOSTOS DE BAIXA MASSA MOLECULAR DA MADEIRA PELA AGUARDENTE.¹

ESSAI LABORATORIEL SUR LA CINÉTIQUE D'EXTRATION DES COMPOSÉS DE BAISSSE MASSE MOLÉCULAIRE DU BOIS PAR L'EAU-DE-VIE

A.P. Belchior¹, Tânia G.T. Almeida^{1,2}, Ana M. Mateus^{1,3}, Sara Canas¹

¹ Estação Vitivinícola Nacional. INIAP. 2565-191 DOIS PORTOS. Portugal. E-mail: inia.evn@oninet.pt

² Estagiária da Escola Superior Agrária de Santarém. Instituto Politécnico de Santarém.

³ Bolseira do Programa AGRO –Acção 8.1 – Projecto 89. EVN.

(Manuscrito recebido em 27.05.03. Aceite para publicação em 21.07.03.)

RESUMO

Estudo da cinética de extracção por aguardentes de compostos fenólicos da madeira, efectuado em ensaio laboratorial, em volumes de 5 dm³, com madeiras de Carvalho e Castanheiro em dois modos (Micro-aparas e toros), estes com e sem oxigenação. Determinou-se o índice de compostos fenólicos totais (Ipt) pela medição da absorvência a 280 nm, a intensidade da cor medindo-se a absorvência a 440nm, as características cromáticas (Cielab) e extracto seco. Nas aguardentes finais do ensaio foram determinados os teores, em compostos de baixa massa molecular por HPLC, e determinado o oxigénio dissolvido.

Verificou-se que as grandes extracções ocorrem desde as primeiras horas, relativas ao Ipt e à intensidade da cor, atingindo um máximo por volta das 72 horas, a que se seguem extracções contínuas, com curvas de muito menor declive até final do ensaio (1080 horas), com particular incidência nas aguardentes de micro-aparas. Estas podendo assemelhar-se a uma cinética de tipo logarítmico e as das aguardentes em contacto com os toros, mais do tipo polinomial.

A oxigenação parece não condicionar de forma significativa a intensidade da cor das aguardentes, mas afecta significativamente o Ipt e o extracto seco.

O tempo, como era previsível, apresenta um efeito significativo em todos os parâmetros analisados, o que é de grande interesse e novo em termos de definição quantitativa e temporal.

A análise dos compostos de baixa massa molecular, permite concluir que neste ensaio o carvalho apresenta-se como mais rico em comparação com o castanho na generalidade dos teores dos constituintes analisados, não estando totalmente de acordo com os estudos realizados na EVN; excepção feita ao ácido gálico no qual o castanho confirma uma maior riqueza em comparação com o carvalho.

¹ Parte do trabalho de fim de curso do segundo autor. Escola Superior Agrária de Santarém. 2002. Trabalho no âmbito do PARIPIPI (Programa de Apoio à Reforma das Instituições Públicas ou de Interesse Público de Investigação) e do AGRO – Acção 8.1.- Projecto 89.

Palavras-Chave: Aguardentes, madeiras, cinéticas, extracção, fenólicas.

Mots clés: Eaux-de-vie, bois, cinétiques, extraction, phénoliques.

INTRODUÇÃO

Em trabalho anterior (Canas *et al.*, 2002), sobre cinéticas de impregnação/evaporação e transferência dos compostos fenólicos da madeira para a aguardente, uma das conclusões foi a de que a maior taxa de extracção dos compostos fenólicos ocorre no primeiro mês do processo de envelhecimento das aguardentes. Contudo, neste trabalho a primeira amostragem foi executada ao fim de 42 dias, não possibilitando portanto acesso ao início daquela cinética.

Embora vários autores se tenham dedicado ao estudo das cinéticas de extracção dos compostos fenólicos, em vinhos, “whiskies” e soluções modelo, como referido no trabalho atrás citado, só é conhecido um trabalho sobre este assunto em aguardentes (Puech *et al.*, 1985), cujo menor intervalo de amostragem foi de 68 dias, tendo a evolução sido estudada com base no extracto seco, taninos e complexo lenhínico.

A extracção dos compostos fenólicos da madeira depende do potencial da mesma nesses compostos, das características do líquido extractor e das condições de extracção. Assim, este processo é condicionado por inúmeros factores interdependentes, dos quais se destacam, a espécie botânica, a origem geográfica, a idade da árvore, o tratamento térmico da madeira a quando do fabrico das vasilhas, o volume destas e as condições ambientais do envelhecimento (Canas *et al.*, 2002).

O objectivo deste trabalho é determinar a cinética de extracção dos compostos fenólicos de madeiras utilizadas no envelhecimento de aguardentes em escala laboratorial, sob diferentes formas (toros e micro-aparas) e com distintas modalidades de arejamento (oxigenação *versus* não oxigenação), com amostragens a curtos intervalos de tempo no início. No decorrer do ensaio, a análise da composição fenólica e da cor das aguardentes foi baseada em índices globais. No final, procedeu-se ainda à determinação dos compostos de baixa massa molecular, por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) e à avaliação do teor em oxigénio (Almeida T.G., 2002).

MATERIAL E MÉTODOS

Madeiras

Foram utilizadas madeiras de Carvalho Nacional (Carv) e de Castanheiro Nacional (Cast), adiante designadas por carvalho e castanho, respectivamente, sujeitas a queima forte, fornecidas pela Tanoaria J. M. Gonçalves - Palaçoulo,

nas seguintes formas: Toros (Fig. 1); com as dimensões de 1x1x15 cm, em que nos topos foi aplicado silicone de qualidade alimentar e fio de pesca, para facilitar a retirada dos mesmos dos garrações; Micro-aparas, colocadas em sacos de pano (Fig.1) de forma a também poderem ser arejadas, tendo igualmente sido colocado fio de pesca no fecho.



Fig. 1 – A- Toro; B- micro-aparas e respectivo saco de pano em que foram colocadas

Esquema do ensaio

Foram utilizados garrações de 5 dm³, por forma a possibilitar um volume suficiente, sem necessidade de reposição do volume retirado em cada uma das 11 amostragens (5 ml de aguardente), além de ainda existirem 4 dias em que a amostragem previa a execução da análise de extracto seco (30 ml de aguardente).

Foram efectuados cálculos para que a madeira colocada sob a forma de toros correspondesse à razão superfície/volume de uma vasilha de 250 dm³, (86 cm²/ dm³). No caso das micro-aparas, os cálculos foram efectuados tendo em conta a densidade média das madeiras (Carvalho, 1998), para uma espessura de 1 mm, do que resultou, 23g de castanho e 33g de carvalho, por garração respectivo.

O ensaio foi estabelecido com base num factorial com três factores: madeira (Carv e Cast), forma (Toros e micro-aparas) e arejamento (com e sem), com duas repetições. Assim, nos dezasseis garrações foi colocada a mesma aguardente, *Lourinhã* com as seguintes características: 76,8 - Título Alcoométrico a 20°C (% v/v) – NP 143 ; 1,6 - Extracto Seco (g/10²dm³) – NP 3681; as restantes determinações são expressas em g/10²dm³ de álcool a 100% v/v - 15,6 - Aldeídos (em acetaldeído) – NP 3262; 96,3 - Esteres (em Acetato de Etilo) – NP 3261; 24,0 - Acidez Total (em Ácido Acético) – NP 2139; 14,1 - Etanal – NP 3263; 49,4 - Acetato de Etilo – NP 3263; 109,1 - Metanol – NP 3263; N/Det - N-Butanol – NP 3263; 37,0 - 1-Propanol – NP 3263; 93,0 - Isobutanol – NP 3263; 0,6 - Álcool Alílico – NP 3263; 2,4 - 2-Butanol –

NP 3263; 310,9 - Isopentanois – NP 3263; 443,9 - Álcoois Superiores Totais (Fonte: Análise realizada por AGA – Álcool e Géneros Alimentares, S.A.).

As amostragens foram executadas ao fim de: 5, 24, 48, 72, 96, 240, 432, 504, 600, 768 e 936 horas (5 ml) para a determinação da cor, dos polifenóis totais, e demais características cromáticas (Cielab); e ao fim de 168, 336, 672 e 1080 horas (30 ml), para além daquelas determinações, a análise do extracto seco; na última amostragem, ao fim de 1080 horas, foram ainda executadas as determinações do teor de oxigénio, a determinação dos compostos de baixo peso molecular, por HPLC, e a prova organoléptica.

A oxigenação foi executada por arejamento dos toros e micro-apanas (após as amostragens que tinham determinação do extracto seco), os quais se retiravam dos respectivos garrafões, secavam em estufa a 100° C. durante 20 minutos, seguido de arrefecimento durante 30 minutos e reintrodução nos respectivos garrafões.

Métodos analíticos

- Intensidade da Cor (A440nm) – medida da absorvência a 440nm (Belchior e Carvalho, 1983).

- Índice de polifenóis Totais (Ipt) – produto da absorvência a 280nm pelo factor de diluição (Ribéreau-Gayon, 1970);

Determinações executadas num espectrofotómetro Shimatsu UV-265, com célula de quartzo de 0,1 cm de percurso óptico, referidos a 1 cm.

- Características cromáticas - Método CieLab (Bakker *et al.*, 1986; Barros, 1991);

- Extracto seco – método usual do OIV (Anónimo, 1994);

- Compostos de baixa massa molecular – por HPLC (Canas *et al.*, 2003) determinação dos teores dos seguintes compostos: hidroximetil furfural (HMF), furfural (furf), 5-metil-furfural (5mfurf), ácido gálico (ac.gal), ácido elágico (ac.elg), ácido vanílico (ac.van), ácido sirínico (ac.sg), ácido ferúlico (ac.fer), vanilina (vanil), siringaldeído (sgald), coniferaldeído (cfald) e sinapaldeído (snald).;

- Determinação do Oxigénio dissolvido – Dissolved Oxygen Hand-Held Meter Oxi 340.

Análise Estatística dos Resultados

Para tratamento dos dados obtidos recorreu-se à análise de variância, realizada no programa Statgraphics – Statistical graphics systems (vs 5.0).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O grande enriquecimento das aguardentes em polifenóis totais verificou-se nas primeiras horas, como mostra a Figura 1, sendo menos marcado nos toros de castanho e nos de carvalho oxigenados.

Cerca das 72 horas foi atingido o máximo de extracção, seguindo-se depois uma extracção cada vez mais ligeira ao longo do tempo. Estes resultados confirmam o que sugeriam os resultados do trabalho de Canas *et al.*, (2002).

Observa-se ainda que as aguardentes em castanho apresentam menor teor de polifenóis que as do carvalho, o que não está de acordo com os trabalhos realizados (Belchior *et al.*, 2001), mas que encontra justificação tanto na variabilidade intra-específica das madeiras (Mosedale *et al.*, 1996), como da própria queima (Chatonnet, 1999; Canas *et al.*, 2000 (c). Igualmente deverá atender-se a que este é um ensaio de início de envelhecimento (45 dias), enquanto os outros são já de aguardentes envelhecidas pelo menos durante um ano.

Apreciando as duas formas de madeira utilizadas (toros e micro-aparas), constata-se que nas primeiras horas as micro-aparas de carvalho e de castanho promovem um maior enriquecimento das aguardentes em polifenóis que os toros, facto explicável pela maior facilidade de acesso da aguardente aos sítios de extracção das micro-aparas, pela sua muito menor espessura. No final, verifica-se que a oxigenação influencia de modo oposto as aguardentes de toros em comparação com as de micro-aparas, já que nas primeiras a oxigenação

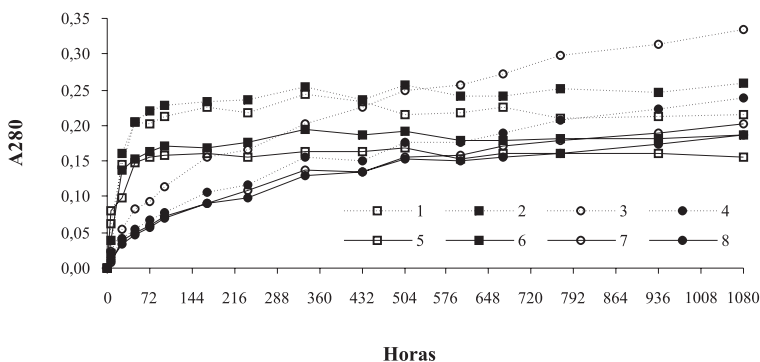


Fig. 1 – Evolução do índice de polifenóis totais (Ipt) nas aguardentes (média de duas determinações). 1 – Carvalho Micro-aparas; 2 – Carvalho Micro-aparas oxigenadas; 3– Carvalho toros; 4 – Carvalho toros oxigenados; 5 – Castanho Micro-aparas; 6 – Castanho Micro-aparas oxigenadas; 7 – Castanho toros; 8 – Castanho toros oxigenados.
Évolution de l'indice Ipt des eaux-de-vie (moyenne – 2 déterminations). 1 – Chêne micro-copeux; 2 – Chêne micro-copeux oxygénés; 3 – Chêne tores; 4 – Chêne tores oxygénés; 5 – Chataîgnier micro-copeux ; 6 – Chataîgnier micro-copeux oxygénés ; 7 – Chataîgnier tores; 8 – Chataîgnier tores oxygénés

provoca menores Ipt e nas segundas maiores teores nas aguardentes das duas madeiras. Este facto poderá resultar da extracção efectuada nos toros ser sempre na mesma espessura da madeira, uma vez que estes quando oxigenados sofreram uma secagem, o que após re-introdução na aguardente levava a novo humedecimento da madeira, de certo na mesma espessura.

A evolução da intensidade da cor é apresentada na Figura 2, e é muito idêntica à cinética do Ipt (Figura 1), o que era previsível, face à correlação significativa entre estes parâmetros (Belchior, 1983; Canas *et al.* 2000 (a)).

Como nos mostra a Figura 2, a aguardente que contactou com madeira de Carvalho apresenta uma cor mais intensa que a de Castanheiro.

As aguardentes em micro-aptas oxigenadas apresentam valores de absorvência a 440 nm mais elevados do que as não oxigenadas, o mesmo não sendo tão claro nos toros.

As aguardentes dos toros não oxigenados, no final, evidenciam teores mais elevados em comparação com as outras modalidades, em ambas as madeiras.

Uma observação mais detalhada das Figuras 1 e 2, permite analisar as cinéticas de extracção, em função da madeira e da forma de utilização da mesma. O ajustamento de modelos não lineares permitiu verificar: uma evolução do tipo logarítmico nas aguardentes que contactaram com as micro-aptas, caracterizada por uma acentuada extracção inicial, seguida de aumento gradual; uma cinética do tipo polinomial nas que contactaram com os toros.

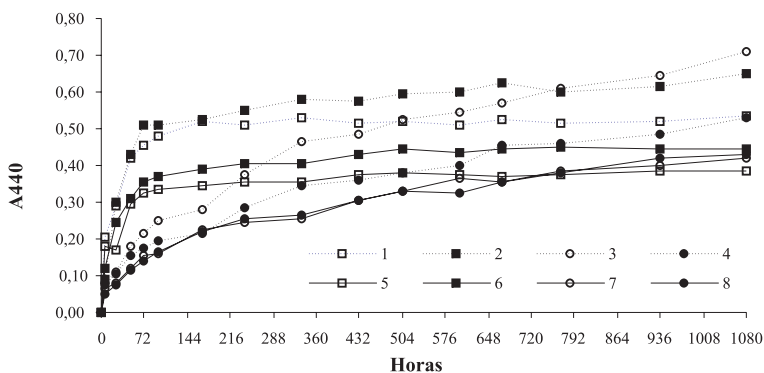


Fig. 2 – Evolução da intensidade da cor das aguardentes. (média de duas determinações). 1 – Carvalho Micro-aptas; 2 – Carvalho Micro-aptas oxigenadas; 3 – Carvalho toros; 4 – Carvalho toros oxigenados; 5 – Castanho Micro-aptas; 6 – Castanho Micro-aptas oxigenadas; 7 – Castanho toros; 8 – Castanho toros oxigenados.

Évolution de la couleur des eaux-de-vie (moyenne – 2 déterminations). 1 – Chêne micro-copeuax; 2 – Chêne micro-copeuax oxygénés; 3 – Chêne tores; 4 – Chêne tores oxygénés; 5 – Chataignier micro-copeuax; 6 – Chataignier micro-copeuax oxygénés; 7 – Chataignier tores; 8 – Chataignier tores oxygénés.

No referente ao extracto seco (Figura 3), cujas determinações foram efectuadas em intervalos de tempo mais dilatados, as curvas não reflectem a grande extracção inicial, embora permitam deduzir que serão do tipo das anteriores. Nesta figura a ordem das curvas é idêntica à das anteriores, com distinção mais evidente nas aguardentes dos toros de carvalho, cujas curvas já anteriormente se caracterizavam pelo forte declive e que é ainda mais notório neste parâmetro.

Foi efectuado o estudo estatístico das diferenças entre os teores médios dos parâmetros estudados. Relembra-se que estes são: os valores do CieLab – Luminosidade (L^* (%)) que varia entre o opaco (100%) e o transparente (0%), Tonalidade (h^* (°)), Saturação (c^*), que representam as coordenadas cilíndricas e as coordenadas rectangulares a^* , b^* e os valores de Ipt, A440nm e o Extracto Seco.

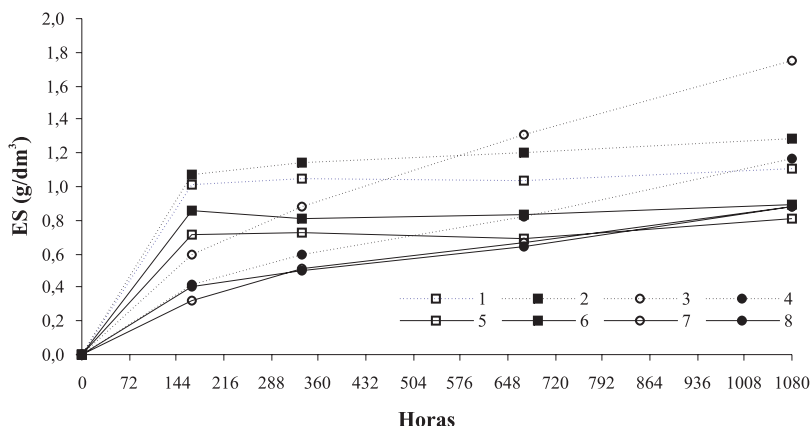


Fig. 3 – Evolução dos teores de Extracto Seco (média de duas determinações). 1 – Carvalho Micro-aparas; 2 – Carvalho Micro-aparas oxigenadas; 3 – Carvalho toros; 4 – Carvalho toros oxigenados; 5 – Castanho Micro-aparas; 6 – Castanho Micro-aparas oxigenadas; 7 – Castanho toros; 8 – Castanho toros oxigenados.

Évolution de la couleur des eaux-de-vie (moyenne – 2 déterminations) .1 – Chêne micro-copeuax; 2 – Chêne micro-copeuax oxygénés; 3 – Chêne tores; 4 – Chêne tores oxygénés; 5 – Chataignier micro-copeuax ; 6 – Chataignier micro-copeuax oxygénés ; 7 – Chataignier tores; 8 – Chataignier tores oxygénés.

O Quadro I mostra que, em relação à madeira, todos os parâmetros analisados apresentam diferenças muito significativas. Nas aguardentes de castanho os valores médios de todos os parâmetros, com excepção da luminosidade, são inferiores aos das aguardentes em contacto com carvalho.

O efeito da forma das madeiras é muito significativo em todos os parâmetros, com excepção da tonalidade, em que é simplesmente significativo. Verifica-se também que as aguardentes das micro-aparas apresentam teores mais elevados

QUADRO I

Valores médios, das características cromáticas, polifenóis totais e Extracto Seco (g/dm³), nas várias modalidades do ensaio

Teneurs moyennes, de les caractérisriques chromatiques, des polyphénols totaux et de l'extract sec (g/dm³), dans les différentes modalités de l'essai

		L* (%)	h* (°)	c	a*	b*	IpT	A440	Extracto seco
Madeira									
<i>Efeito CARV</i>	X	**	**	**	**	**	**	**	**
	S	87,22	87,26	29,43	1,45	29,39	0,22	0,50	1,03
<i>CAST</i>	X	2,130	1,077	6,296	0,712	6,280	0,053	0,129	0,317
	S	90,62	27,60	23,11	0,28	23,10	0,16	0,35	0,70
	X	2,778	85,909	4,884	0,556	4,879	0,033	0,075	0,181
	S								
Forma									
<i>Efeito M-AP</i>	X	**	*	**	**	**	**	**	**
	S	88,00	71,06	28,53	1,09	28,49	0,21	0,48	0,95
<i>TOROS</i>	X	2,367	52,478	4,259	0,852	4,241	0,036	0,097	0,182
	S	89,84	43,81	24,02	0,65	24,00	0,18	0,38	0,77
	X	3,301	77,984	7,451	0,833	7,433	0,065	0,140	0,373
	S								
Oxigenação									
<i>Efeito n</i>	X	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	**	n.s.	**
	S	89,05	49,03	26,34	0,87	26,31	0,20	0,43	0,88
<i>s</i>	X	2,857	74,357	6,353	0,931	6,331	0,058	0,129	0,334
	S	88,80	65,83	26,21	0,87	26,19	0,19	0,43	0,84
	X	3,169	59,532	6,615	0,808	6,600	0,051	0,132	0,276
	S								
Tempo									
<i>Efeito 168h</i>	X	**	n.s.	**	**	**	**	**	**
	S	89,75	43,38	21,06	0,78	21,03	0,16	0,34	0,68
<i>336h</i>	X	3,404	78,876	6,144	0,967	6,113	0,055	0,128	0,278
	S	89,46	65,65	24,02	0,90	24,00	0,19	0,40	0,78
<i>672h</i>	X	2,774	60,434	5,241	0,832	5,216	0,048	0,116	0,232
	S	89,92	43,86	28,53	0,66	28,52	0,20	0,46	0,90
<i>1080h</i>	X	2,519	79,519	4,468	0,807	4,449	0,041	0,100	0,246
	S	86,55	76,84	31,48	1,13	31,45	0,22	0,51	1,10
	X	1,987	44,428	4,459	0,858	4,434	0,054	0,113	0,304
	S								

x – média; s – desvio padrão; ** efeito muito significativo (P=99%); * efeito significativo (P=95%); n.s. não significativo; CARV – Carvalho Nacional; CAST – Castanho Nacional; M-AP – Micro-Aparas; N – sem oxidação; S – com oxidação

dos compostos analisados, que as dos toros, excepto obviamente na luminosidade.

No que se refere à oxigenação, o Quadro I, mostra que, o efeito só é significativo no Ipt e no extracto seco, com menores valores nas aguardentes de oxigenação, o que poderá ser atribuído às alterações promovidas pela oxidação nos compostos responsáveis pela cor das aguardentes.

Como esperado, no tempo, os aumentos são progressivos e muito significativos, excepto para a tonalidade.

O teor de oxigénio, depende significativamente da madeira (Quadro II), sendo mais elevado nas aguardentes que contactaram com o castanho, ou seja, nas aguardentes de carvalho ocorreu um maior consumo de oxigénio, traduzindo a maior extensão da oxidação.

Apesar da forma da madeira não condicionar de modo significativo o teor de oxigénio nas aguardentes, as que contactaram com as micro-aparas têm tendência para conter mais oxigénio que os toros.

No que se refere à modalidade de oxigenação, o efeito sobre o teor de oxigénio

é, obviamente, muito significativo, com as modalidades que não sofreram oxigenação a apresentarem teores mais baixos. As que sofreram oxigenação apresentam mais oxigénio disponível, o que poderia vir a interferir nas análises seguintes se o trabalho continuasse, para além do já verificado no que se refere ao Ipt e ao extracto seco discutido em parágrafo anterior.

Quanto aos compostos de baixa massa molecular, o Quadro III, mostra-nos que as aguardentes que contactaram com madeira de Carvalho apresentam diferenças muito significativas, para maiores teores em todos os parâmetros analisados, com excepção do ácido gálico. A maior riqueza neste ácido parece ser realmente característica da madeira de Castanheiro e respectivas aguardentes (Canas *et al.*, 2000 b; Canas *et al.*, 2002).

A forma da madeira também determina muito significativamente os teores de compostos de baixa massa molecular das aguardentes. A aguardente em contacto com os toros apresenta teores médios mais elevados, podendo isto sugerir que existem outras substâncias, responsáveis por esta inversão em relação ao Ipt. É igualmente possível que a queima possa influir face à variabilidade que pode originar.

QUADRO II

Nível de Oxigénio final, (mg/dm³) nas várias modalidades do ensaio
Niveau d'oxygène dissous (g/dm³), dans les différentes modalités de l'essai

		O2
Madeira		
<i>Efeito</i>		*
<i>CARV</i>	x	5,98
	s	1,225
<i>CAST</i>	x	6,28
	s	0,942
Forma		
<i>Efeito</i>		n.s.
<i>M-AP</i>	x	6,23
	s	0,887
<i>TOROS</i>	x	6,03
	s	1,277
Oxigenação		
<i>Efeito</i>		**
<i>N</i>	x	5,15
	s	0,463
<i>S</i>	x	7,11
	s	0,208

x – média; s – desvio padrão; ** efeito muito significativo (P=99%); * efeito significativo (P=95%); n.s. não significativo; CARV – Carvalho Nacional; CAST – Castanho Nacional; M-AP – Micro-Aparas; N – sem oxidação; S – com oxidação

A oxigenação provoca abaixamento significativo dos teores dos ácidos elágico e ferúlico e o inverso na vanilina e no siringaldeído. Aqui agem os processos complexos de oxidação, responsáveis pela transformação destes composto.

Mantém-se então a hipótese sugerida, num trabalho realizado por Belchior e San Romão (1982), de que a oxidação poderá influir na maior ou menor

riqueza em substâncias extraídas, ou seja, que o processo de extracção envolve já processos oxidativos.

QUADRO III

Teores médios (mg/dm³), desvios padrão e nível de significância das determinações por HPLC, para diferentes modalidades do ensaio

Teneurs moyennes (mg/ dm³), écart type et niveau de signficance des déterminations par HPLC, pour différentes modalités de l'essai

		HMF	furf	5mfurf	ac. sg	ac. fer	ac. gal	ac. elg	ac. van	vanil	sgald	cfald	snald
Madeira													
Efeito		**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
CARV	x	2,88	8,57	0,68	1,15	1,75	3,88	52,10	0,75	1,08	4,21	3,45	10,47
	s	1,760	4,914	0,347	0,353	0,481	1,775	11,245	0,224	0,185	0,516	1,188	3,109
CAST	x	1,72	5,39	0,47	0,65	0,30	16,50	30,53	0,43	0,96	3,09	2,50	6,95
	s	1,336	3,331	0,348	0,290	0,247	9,378	2,608	0,203	0,107	0,349	0,790	1,406
Forma													
Efeito		**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
M-AP	x	0,88	3,32	0,26	0,65	0,79	5,25	38,67	0,46	0,91	3,46	2,08	6,71
	s	0,436	1,025	0,122	0,213	0,657	3,104	10,796	0,121	0,092	0,583	0,328	1,086
TOROS	x	3,72	10,64	0,89	1,15	1,26	15,13	43,96	0,72	1,14	3,85	3,88	10,71
	s	0,921	3,053	0,174	0,406	0,970	10,805	16,324	0,305	0,126	0,825	0,776	2,903
Oxigenação													
Efeito		n.s.	**	n.s.	n.s.	**	n.s.	*	n.s.	**	**	n.s.	n.s.
N	x	2,41	7,69	0,57	0,94	1,18	9,92	43,60	0,57	0,97	3,44	2,95	8,82
	s	1,834	5,318	0,318	0,481	0,927	8,778	17,392	0,320	0,177	0,782	1,088	3,360
S	x	2,18	6,28	0,58	0,86	0,87	10,46	39,03	0,61	1,07	3,86	3,01	8,60
	s	1,504	3,403	0,409	0,338	0,762	10,243	9,200	0,208	0,133	0,631	1,169	2,722

x – média; s – desvio padrão; ** efeito muito significativo (P=99%); * efeito significativo (P=95%); n.s. não significativo; CARV – Carvalho Nacional; CAST – Castanho Nacional; M-AP – Micro-aparas; N – sem oxidação; S – com oxidação.

CONCLUSÕES

Apesar de 1080 horas ser, evidentemente, demasiado pouco tempo para o envelhecimento de uma aguardente, os resultados obtidos neste trabalho permitem-nos concluir sobre a existência de diferenças nas características físico-químicas das aguardentes no início do envelhecimento, nas condições deste ensaio.

Assim denota-se que:

- O grande enriquecimento das aguardentes em polifenóis totais e o aumento da intensidade da cor nas primeiras horas, com um máximo a ocorrer próximo das 72 horas;

- Nas primeiras horas, às aguardentes que contactaram com micro-aparas, correspondem curvas, relativas ao Ipt e à intensidade da cor com declives acentuados em comparação com os toros, seguindo-se declives pequenos, que se mantêm até final do período analisado, podendo as primeiras assemelhar-se a uma cinética de tipo logarítmico e as segundas mais do tipo polinomial;

- A oxigenação parece não condicionar de forma significativa a intensidade da cor das aguardentes, mas afecta significativamente o Ipt e o extracto seco. Nas aguardentes correspondentes às madeiras sujeitas a oxigenação os seus teores são inferiores, a par do teor de oxigénio mais elevado. Daqui pode concluir-se que a oxidação foi importante, e que se o ensaio se prolongasse poder-se-ia avaliar melhor os seus efeitos;

- O tempo, como era previsível, apresenta um efeito significativo em todos os parâmetros analisados, tendo-nos cingido a um tempo inicial curto, mas demonstradamente importante, o que é de grande interesse e novo em termos de definição quantitativa e temporal.

A análise dos compostos de baixa massa molecular, permite concluir que:

- Neste ensaio as aguardentes em carvalho apresentam-se como mais ricas em comparação com o castanho na generalidade dos teores dos constituintes analisados, podendo assim evidenciar a variabilidade específica e intra-específica das madeiras, além da da própria queima, face aos resultados não concidentes neste aspecto, com os dos estudos da EVN;

- Por outro lado confirma-se para o ácido gálgico, que as aguardentes em castanho apresenta maior riqueza em comparação com o carvalho;

- As aguardentes que contactaram com os toros apresentam teores significativamente mais elevados dos constituintes analisados que as aguardentes em contacto com as micro-aperas, o que tem algum paralelismo com a cinética observada em relação ao Ipt.

RÉSUMÉ

Essai laboratoriel sur la cinétique d'extraction des composés de basse masse moléculaire du bois par l'eau-de-vie

Un essai laboratoriel a été mis en place pour étudier la cinétique de l'extraction par les eaux-de-vie des composés de basse masse moléculaire des bois. Les volumes ont été de 5 dm³, avec du bois de Chêne et de Châtaignier, en deux modes – micro-copeaux et tores –, et ceux encore avec et sans oxygénation.

L'essai a été suivi par les déterminations des phénoliques totaux (Ipt) à 280 nm, de l'intensité de la couleur à 440nm, des caractéristiques chromatiques (Cielab) et de l'extract sec. Dans les eaux-de-vie de la dernière échantillonnage ont été déterminés les teneurs en composés de faible masse moléculaire par HPLC, et aussi l'oxygène dissout.

On a vérifié que les plus fortes extractions se déroulent pendant les premières heures en ce qui concerne le Ipt et l'intensité de la couleur, atteignant un maximum vers les 72 heures, à qui se suivent des extractions continuelles avec des courbes de beaucoup moindre déclive jusqu'à la fin de l'essai (1080 heures) avec une incidence tout particulière dans les eaux-de-vie des micro-copeaux. Ces dernières peuvent s'assembler à une cinétique du type logarithmique et celles des eaux-de-vie en contact avec les tores seront plus du type polynôme.

L'oxygénation semble ne pas conditionner de façon significative l'intensité de la couleur des eaux-de-vie, mais elle intervient significativement dans le Ipt et l'extract sec.

Le temps comme il était prévisible present un effet significatif dans tous les parameters qui ont été analysés. L'analyse des composés de baisse masse moléculaire permet conclure que dans cet essai le bois de Chêne est le plus riche en comparaison avec le bois de Châtaignier dans la généralité des composés analysés. Exception faite pour l'acide gallique que confirme sa plus grand richness dans le Châtaignier.

SUMMARY

Extraction kinetics of low molecular weight compounds from wood to brandy in laboratorial scale

The objective of this work was the laboratorial study of the extraction kinetics of low molecular weight compounds in brandies. For this purpose the experimental units of 5 dm³ were filled with the same *Lourinhã* brandy and then added with oak or chestnut woods, in the form of micro-chips or stumps, with or without oxygenation. Physical and chemical analysis consisted of Total Phenolic Index (A280 nm), colour intensity (A440nm), chromatic characteristics (Cielab) and dry extract. In the last sampling time it was also performed the determination of low molecular weight compounds by HPLC and the dissolved oxygen.

The results obtained show that the higher extraction rate of phenolic compounds and colour intensity occur in the first hours. The maximum was reach at about 72 hours, followed by a slower extraction rate up to the end, curves with less pronounced slope, particularly in the brandies that were in contact with micro-chips. This kinetic seems to be of logarithmic type, while it is closer to polynomial type in brandies that were in contact with stumps.

The oxygenation seems to be inefficient on the colour intensity, although it affects the phenolic content and the dry extract of the brandies.

As expected, the ageing time has a significant effect in all analytical parameters.

The analysis of low molecular weight compounds allow us to conclude that brandies aged in oak wood are richer than those aged in chestnut wood in the majority of the studied compounds. This aspect contradicts previous results obtained at EVN, except for the richness of chestnut aged brandies in gallic acid.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Almeida T.G., 2002. *Cinética de extração de compostos fenólicos da madeira por aguardente. Modelização de diferentes forma de utilização de madeiras*. Trabalho de fim de curso de Engenharia Ago-Alimentar, opção : Tecnologia do Vinho. 43 pp. Escola Superior Agrária de Santarém.

Anónimo, 1994. Recueil des méthodes internationales d'analyse des boissons spiritueuses, des alcools et de la fraction aromatique des boissons, 311 p., OIV, Paris.

Baker J., Ridle P., Timberlake C. F., 1986. Tristimulus measurements (CieLab 76) of Port Win Color. *Vitis*, **25**:67-78.

Barros P., 1991. Colorimetrie CieLab appliquée au vin du Porto. *Feuillet Vert* OIV, 934.

Belchior A.P., 1983. A cor em aguardentes vnicas envelhecidas: método espectrofotométrico de determinação e relação com os teores em fenólicas totais, *Ciência Tec. Vitiv.*, **2**(1), 29-37.

Belchior A.P., Caldeira I., Costa S., Lopes C., Tralhão G., Ferrão A.F.M., Mateus A. M., Carvalho E. C. 2001. Evolução das Características Físico-Químicas e Organolépticas de Aguardentes Lourinhã ao Longo de Cinco Anos de Envelhecimento em Madeiras de Carvalho e de Castanheiro. *Ciência Tec. Vitiv.*, **16**(2), 81-94.

- Belchior A.P., Carvalho E., 1983. A cor em aguardentes vnicas envelhecidas: mtodo espectrofotomtrico de determinao e relao com os teores em fenlicas totais. *Cincia. Tec. Vitiv.*, **2**, 29-37.
- Belchior A.P., San Romo M.V., 1982. Influence de l'oxygne et de la lumire sur l'volution de la composition phnolique des eaux-de-vie vieillies en bois de chne, *Proceedings of the XIth International Conference of the Groupe Polyphenols*, **11**, 598-604.
- Canas S., Belchior A. P., Caldeira I., Spranger M.I., Bruno de Sousa R., 2000 (a). volution de la couleur des eaux-de-vie de Lourinh au cours des trois premires annes de vieillissement. *Cincia. Tec. Vitiv.*, **15** (1), 1-14.
- Canas S., Leandro M.S., Spranger M.I., Belchior A.P., 2000 (b). Influence of botanical specie and the geographical origin on the content of low molecular weight organic compounds of woods used in portuguese cooperage. *Holzforshung*, **54**(3), 255-261.
- Canas S., Grazina N, Belchior A.P., Spranger M.I., Bruno de Sousa R., 2000 (c) . Modelisation of heat treatment of portuguese oak wood (*Quercus pyrenaica* L.). Analysis of the behaviour of low molecular weight phenolic compounds. *Cincia Tc. Vitiv.*, **15**(2), 75-94.
- Canas S., Belchior A.P., Mateus A. M., Spranger M. I., Bruno-de-Sousa R., 2002. Kinetics of impregnation/evaporation and release of phenolic compounds from wood to brandy in experimental model. *Cincia Tc. Vitiv.*, **17** (1), 1-14.
- Canas S., Belchior A.P., Spranger M.I., Bruno-de-Sousa R., 2003. High Performance Liquid Chromatography method for analysis of phenolic acids, phenolic aldehydes and furanic derivatives in brandies. Development and validation. *J. Sep. Sci.*, **26**, 496-502.
- Carvalho A., 1998. Identificao anatmica e caracterizao fsica e mecnica das madeiras utilizadas no fabrico de quartolas para produo de aguardentes velhas de qualidade - Denominao Lourinh. *Cincia Tc. Vitiv.*, **13** (1-2)
- Chatonnet P., 1999. Discrimination and control of toasting intensity and quality of oak wood barrels. *Am. J. Enol. Vitic.*, **50**, 479-494.
- Mosedale J.R., Charrier B., Janin G., 1996. Genetics control of wood colour, density and heartwood ellagitannin concentration in European oak. *Forestry*, **69**, 47-55.
- Puech, J.L., Jouret, C., Goffinet, B., 1985. Evolution des composes phnoliques du bois de chne au cours du vieillissement de l'Armagnac. *Sciences des Aliments*, **5**(3):379-392.
- Ribreau-Gayon P., 1970. Le dosage des composs phnoliques totaux dans les vins rouges. *Chim. Anal.*, **52**, 627-631.