

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2009.05.19	(73) Titular(es): GREEN HEALTH BIOTECHNOLOGY CO., LTD. 150 KANGNAN ROAD DUNGSHR SHIANG YUNLIN TW
(30) Prioridade(s): 2008.05.22 TW 97118978	
(43) Data de publicação do pedido: 2009.12.02	
(45) Data e BPI da concessão: 2010.08.04 201/2010	(72) Inventor(es): SHENGFU LIN TW JAW YI WEI TW YU CHIEN WU TW SARINA LEE TW
	(74) Mandatário: JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO R DO SALITRE 195 RC DTO 1250-199 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA O ENVELHECIMENTO DE LÍQUIDOS ALCOÓLICOS**

(57) Resumo:

RESUMO

Processo para o envelhecimento de líquidos alcoólicos

É revelado um processo para o envelhecimento de líquidos alcoólicos que utiliza um catalisador de esterificação para esterificar líquidos alcoólicos em dióxido de carbono supercrítico, de modo a reduzir significativamente o tempo necessário para o envelhecimento de líquidos alcoólicos. O presente invento proporciona igualmente um dispositivo para o envelhecimento supercrítico.

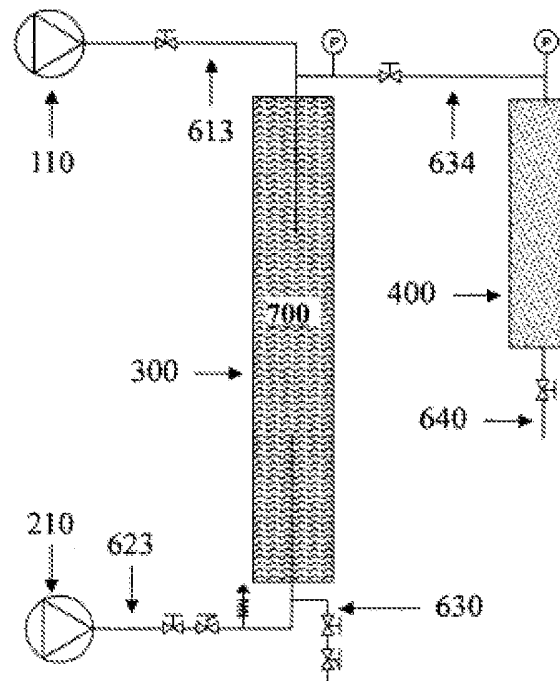


Fig. 5

DESCRIÇÃO

Processo para o envelhecimento de líquidos alcoólicos

CAMPO DO INVENTO

O presente invento refere-se a um dispositivo e a um processo para o envelhecimento de líquidos alcoólicos, e em particular a um dispositivo e a um processo para o envelhecimento de líquidos alcoólicos usando a tecnologia supercrítica.

DESCRIÇÃO DA TÉCNICA ANTERIOR

Tradicionalmente, o envelhecimento de líquidos alcoólicos é feito vulgarmente através do processo de armazenamento, no qual os líquidos alcoólicos podem ser guardados em cascos microporosos ou barris de carvalho, e deixados a envelhecer naturalmente, realçando desta forma o aroma e o paladar dos líquidos alcoólicos. Para além disso, os componentes nos líquidos alcoólicos que contribuem para a ressaca e dores de cabeça, tais com impurezas alcoólicas, impurezas de cetona, impurezas de aldeído, e aldeídos de furano podem ser assim removidas. Embora o processo de envelhecimento de líquidos alcoólicos por armazenamento seja natural, a sua desvantagem principal é a de exigir grandes períodos de tempo para permitir que os líquidos alcoólicos envelheçam.

Assim, é usado vulgarmente um conjunto de outros processos para acelerar o envelhecimento de líquidos alcoólicos, que incluem:

- 1) Através do aumento da taxa de infusão de oxigênio, que foi revelada na patente US 6,966,250, o envelhecimento de líquidos alcoólicos é acelerado em aproximadamente 50%. No entanto, a aceleração no envelhecimento de líquidos alcoólicos está limitada (entre várias vezes até dezenas de vezes), ou os líquidos alcoólicos podem tornar-se ácidos.
- 2) Através da aceleração do processo de esterificação por aquecimento, como foi revelado nas patentes US 6,869,630 e US 6,703,060, aumentando a temperatura para aproximadamente 200°C, o processo de esterificação acelera 30 - 40 vezes.
- 3) Acelerando o processo de esterificação usando cascos de carvalho com vários tamanhos e formas que têm passagens de ar internas contínuas, como foi revelado nas patentes US 3,942,423, US 5,537,913 e US 6,378,419.
- 4) Acelerando o envelhecimento de líquidos alcoólicos utilizando baixa frequência (20 - 40 Hz) e campos magnéticos fortes (10 - 120 Gauss) que foram descritos na patente US 5,860,353.
- 5) Acelerando o envelhecimento de líquidos alcoólicos usando baixa frequência (20 - 400 Hz) e campos magnéticos fortes (10 - 120 Gauss) que foram revelados nas patentes US 4,210,676 e modelo de utilidade de Taiwan N° M2411431.
- 6) Usando catalisadores tais como partículas de ouro, prata e platina com uma dimensão nanométrica para acelerar o envelhecimento de líquidos alcoólicos, molho de soja, ou vinagre, como foi descrito no modelo de utilidade de Taiwan N° M269964.
- 7) Através da utilização de catalisadores de esterificação com bissulfito como os bissulfitos de metal

de metal alcalinos e metabissulfitos para acelerar a reacção de ácidos orgânicos, escolhidos de entre o grupo consistindo em ácido cítrico, málico e tartárico e suas misturas, com etanol, para obter a esterificação entre o ácido e o etanol, como foi revelado na patente US 3,843,809.

De acordo com a patente US 6,869,630, o processo tradicional de envelhecimento de líquidos alcoólicos exige entre 36 a 48 meses para que o processo de esterificação decorra, mas demoraria apenas 30 - 40 dias utilizando o processo revelado na patente (que acelera o processo de esterificação em aproximadamente 36 vezes; ver linhas 56 a 67 da primeira coluna na patente). Por outro lado, usando o processo revelado na patente US 5860353 para envelhecer líquidos alcoólicos entre vários dias a várias semanas produziria a mesma qualidade de líquidos alcoólicos envelhecidos durante um ano no que diz respeito ao paladar, cor e aroma (que acelera o processo de esterificação em mais de dez vezes; ver linhas 28 a 30 da quinta coluna na patente). Globalmente, os processos acima mencionados aceleram normalmente o envelhecimento de líquidos alcoólicos entre várias vezes a mais de dez vezes.

RESUMO DO INVENTO

O presente invento utiliza a técnica de esterificação em condições supercríticas, o que acelera significativamente o envelhecimento de líquidos alcoólicos, e isto significa 36 a 48 meses de processo de esterificação que poderiam ser conseguidos em minutos utilizando o processo do presente invento, o que

exigiria pelo menos 30 a 40 dias usando o processo da patente US 6,869,630 (ver linhas 56 a 67 da primeira coluna na patente).

O presente invento proporciona um método para permitir que o processo de esterificação decorra sob condições supercríticas, o que não só melhora o paladar dos líquidos alcoólicos devido à acumulação de ésteres nos líquidos, mas também reduz ou elimina impurezas alcoólicas, impurezas de cetona, impurezas de aldeído e aldeídos de furano, que contribuem para a ressaca e dores de cabeça. Como resultado, a revelação melhora efectivamente a qualidade dos líquidos alcoólicos e reduz o tempo de envelhecimento de líquidos alcoólicos.

O objectivo do presente invento consiste em proporcionar um processo para acelerar o envelhecimento de líquidos alcoólicos.

Outro objectivo do presente invento consiste em proporcionar um aparelho para o envelhecimento de líquidos alcoólicos na presença de catalisadores de esterificação sob condições supercríticas.

O primeiro objectivo é conseguido através do processo da reivindicação 1, no qual o líquido alcoólico é esterificado na presença de um catalisador de esterificação, caracterizado por o dito líquido alcoólico ser esterificado num dióxido de carbono supercrítico de modo a reduzir o tempo exigido para o envelhecimento do líquido alcoólico.

O segundo objectivo é conseguido através de um dispositivo para envelhecimento supercrítico, compreendendo:

um vaso supercrítico compreendendo um corpo de vaso, um dispositivo de alimentação de material, e um dispositivo

de alimentação de fluido supercrítico, no qual o dito dispositivo de alimentação de material fornece um material ao dito corpo de vaso, e o dito dispositivo de alimentação de fluido supercrítico fornece um fluido supercrítico ao dito corpo de vaso, enquanto o dito corpo de vaso retém o material e o fluido supercrítico que lhe são fornecidos, e permite que o material e o fluido supercrítico formem uma solução uniformemente distribuída; e

um vaso de catalisador compreendendo um corpo de vaso e um dispositivo de drenagem do produto; no qual o dito corpo de vaso retém um catalisador neste, e o dito dispositivo de drenagem de produto é destinado a drenar um produto para fora do dito corpo de vaso do dito vaso de catalisador;

o dito vaso de catalisador e o dito vaso supercrítico estando ligados de forma a permitir que a dita solução uniformemente distribuída entre em contacto com o dito catalisador e sofra reacções catalíticas.

O dispositivo acima mencionado para o envelhecimento supercrítico pode ser um dispositivo de produção do tipo lote, ou um dispositivo de produção do tipo contínuo, e é, de preferência, um dispositivo de produção do tipo contínuo. Quando o dito dispositivo para o envelhecimento supercrítico é um dispositivo de produção do tipo contínuo, o dito dispositivo de alimentação de material pode ser qualquer um dos dispositivos de alimentação de material do tipo contínuo já conhecidos, tal como, por exemplo, uma bomba. Quando o dito dispositivo para o envelhecimento supercrítico é um dispositivo de produção do tipo lote, o dito dispositivo de alimentação de material pode ser um dispositivo de alimentação de material do

tipo contínuo previamente conhecido, tal como uma bomba, por exemplo, ou dispositivos de aberturas simples e vedação (as aberturas são abertas em primeiro lugar, o material é introduzido e os dispositivos de vedação são então selados). O dito dispositivo de alimentação de fluido supercrítico pode ser qualquer dispositivo de alimentação de fluido supercrítico já conhecido, tal como uma bomba, por exemplo, e compreende ainda, de preferência, válvulas de comando para controlar a sua pressão e caudal.

O dito fluido supercrítico é, de preferência, dióxido de carbono supercrítico.

O dito equipamento supercrítico é cheio, de preferência, com um enchimento, e o dito enchimento pode ser qualquer enchimento que aumente o número de placas teóricas, tal como enchimento de destilação, sendo um exemplo o Pro-Pak® (um enchimento de destilação produzido pela CANNON Instrument Company), que aumenta efectivamente as velocidades de reacção e permite que um vaso supercrítico necessário para as reacções seja mais pequeno, relativamente.

O dito vaso supercrítico não está, de forma alguma, limitado na sua dimensão, e um vaso supercrítico maior permite uma maior produtividade, enquanto um vaso supercrítico mais pequeno permite menos produtividade. O caudal do dióxido de carbono supercrítico para o vaso supercrítico é decidido pela dimensão do vaso supercrítico.

Além disso, a pressão no vaso supercrítico é um factor essencial para permitir que o dióxido de carbono permaneça como um fluido supercrítico, e a intensidade da pressão varie para tipos diferentes de reacções de envelhecimento. Usando o envelhecimento de líquidos alcoólicos como um exemplo, a pressão dentro do vaso supercrítico é mantida, de preferência,

entre 69 a 345 bar, preferencialmente entre 138 a 276 bar e, ainda mais preferencialmente, entre 172 a 207 bar.

Para além disso, a temperatura no vaso supercrítico é outro factor vital para permitir que o dióxido de carbono permaneça como um fluido supercrítico, e o nível de temperatura varie para tipos diferentes de reacções de envelhecimento. Usando o envelhecimento de líquidos alcoólicos como um exemplo, a temperatura é, de preferência, 30 - 100°C. Mais preferencialmente 40 - 90°C e, ainda mais preferencialmente, 45 - 65°C. Quando o vaso supercrítico tem uma dimensão maior, é ainda incluído um dispositivo de comando de temperatura para manter a temperatura do dito vaso supercrítico. O dito dispositivo de controlo de temperatura pode ser qualquer dispositivo de controlo de temperatura previamente conhecido, tal como serpentinas de aquecimento controláveis, ou dispositivos de circulação de água quente, por exemplo.

O dito vaso supercrítico não está limitado de forma alguma em termos de tamanho, e um vaso supercrítico maior permite uma maior produtividade, enquanto um vaso supercrítico inferior permite uma menor produtividade.

O catalisador no vaso do catalisador também varia de acordo com tipos diferentes de reacções de envelhecimento. No caso do processo de esterificação, os ditos catalisadores podem ser quaisquer catalisadores de esterificação já conhecidos, tal como a lipase, por exemplo Novozym 435 (adquirido na Danish Novozymes company). O dito catalisador não está, de forma alguma, limitado na quantidade de utilização. Quanto mais catalisador for usado mais eficiente é a reacção de envelhecimento, enquanto quanto menos catalisador for usado menos eficiente é a reacção de envelhecimento.

A utilização do dito dispositivo para o envelhecimento supercrítico é determinado pelos tipos de reacção de envelhecimento. No caso de envelhecimento de líquidos alcoólicos, as condições de reacção estão descritas no processo seguinte para o envelhecimento de líquidos alcoólicos.

O dispositivo acima mencionado para o envelhecimento supercrítico pode ser utilizado para acelerar o envelhecimento de líquidos alcoólicos, mas quem tem experiência na produção de alimentos e medicamentos poderia também usar dispositivos idênticos ou semelhantes para executar o envelhecimento de quaisquer alimentos ou medicamentos: o envelhecimento do vinagre alimentar é um dos exemplos.

Um processo para o envelhecimento de líquidos alcoólicos também foi incluído nesta revelação, no qual é utilizado um catalisador de esterificação para esterificar líquidos alcoólicos, caracterizado por a dita reacção de esterificação de líquidos alcoólicos ser executado em dióxido de carbono supercrítico de modo a reduzir significativamente o tempo necessário para o envelhecimento de líquidos alcoólicos.

Para permitir que o dito dióxido de carbono supercrítico seja eficaz na dita reacção de esterificação, deixa-se, em primeiro lugar, que o dióxido de carbono forme um fluido supercrítico no vaso supercrítico a 69 - 345 bar e a 30 - 100°C, e então o dióxido de carbono supercrítico transporta os ditos líquidos alcoólicos para o dito vaso de catalisador para sofrer esterificação.

O dito vaso supercrítico é cheio, de preferência, com enchimento, e o dito enchimento pode ser qualquer enchimento que aumente o número de placas teóricas, tal como enchimento de destilação. Por exemplo, o enchimento de destilação Pro-Pak®,

que aumenta efectivamente a velocidade de reacção, permite que um VASO supercrítico necessário para a reacção tenha uma dimensão menor.

O dito vaso supercrítico não está, de forma alguma, limitado em termos de dimensão, e um vaso supercrítico maior permite uma maior produtividade, enquanto um vaso supercrítico menor permite uma menor produtividade. O caudal de dióxido de carbono no vaso supercrítico é determinado pela dimensão do vaso supercrítico, mas a pressão no vaso supercrítico é mantida de preferência a 69 - 345 bar; preferencialmente a 138 - 276 bar e, ainda mais preferencialmente, a 172 - 207 bar.

A temperatura no dito vaso supercrítico é, de preferência, 30 - 100°C; mais preferencialmente 40 - 90°C, e, ainda mais preferencialmente, 45 - 65°C.

O dito processo de esterificação pode ser uma reacção do tipo lote ou uma reacção do tipo contínuo, e é, de preferência, uma reacção do tipo contínuo. Numa reacção do tipo contínuo, o caudal dos líquidos alcoólicos para o vaso supercrítico não está de forma alguma limitado; quanto maior o caudal, menos efectivo o processo de envelhecimento, enquanto quanto menor o caudal, mais efectivo é o processo de envelhecimento.

A pressão no dito vaso do catalisador é mantida, de preferência, a 69 - 345 bar; mais preferencialmente a 138 - 276 bar, e, ainda mais preferencialmente, a 172 - 207 bar. Normalmente é preferível que a pressão no vaso do catalisador seja idêntica ou ligeiramente abaixo da pressão no vaso supercrítico.

O catalisador no dito vaso do catalisador pode ser qualquer catalisador de esterificação já conhecido, tal como a lipase. O dito catalisador não está de forma alguma limitado na quantidade de utilização; quanto mais catalisador for usado,

mais eficiente é a reacção de envelhecimento, enquanto quanto menos catalisador for usado menos eficiente é a reacção de envelhecimento.

A temperatura no dito vaso do catalisador é, de preferência, 30 - 100°C; mais preferencialmente 40 - 90°C, e, ainda mais preferencialmente, 45 - 65°C. Normalmente, é preferível manter a temperatura no vaso do catalisador idêntica à temperatura no vaso supercrítico.

Normalmente, a produtividade é superior quando se usam vasos supercríticos e vasos de catalisador maiores, e menor quando se usam vasos supercríticos e vasos de catalisador menores. A esterificação supercrítica é mais efectiva usando um menor caudal de líquidos alcoólicos e um maior volume de catalisador, e vice-versa.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

a figura 1a é um espectro GC/MS para o vinho Kinman Sorghum.

a figura 1b é um espectro GC/MS para o vinho Kinman Sorghum do exemplo de controlo 3.

a figura 1c é um espectro GC/MS para o vinho Kinman Sorghum que foi armazenado durante 20 anos.

a figura 1d é um espectro GC/MS para o vinho Kinman Sorghum que foi armazenado durante 50 anos.

a figura 1e é um espectro GC/MS para o vinho Kinman Sorghum produzido no exemplo 1.

a figura 2a é um espectro GC/MS para o vinho comercial Wuliangye.

as figuras 2b e 2c são espectros GC/MS para o vinho Wuliangye produzido nos exemplos 2 e 3, respectivamente.

as figuras 3a, 3b, 3c, 3d e 3e são espectros GC/MS para o whisky Suntory produzido nos exemplos 4, 5, 6, 7 e 8, respectivamente.

a figura 4 é um diagrama de blocos esquemático que mostra um equipamento para o envelhecimento supercrítico de acordo com o presente invento.

a figura 5 é um alçado esquemático que ilustra um dispositivo para o envelhecimento supercrítico de acordo com uma forma de realização preferida do presente invento.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS

O dispositivo e processo do presente invento podem ser melhor entendidos com referência às seguintes formas de realização preferidas e Exemplos (com Exemplos de Controlo) do invento.

Uma forma de realização preferida:

A figura 4 é um diagrama de blocos esquemático que ilustra um dispositivo para o envelhecimento supercrítico de acordo com uma das formas de realização preferidas do presente invento, incluindo um dispositivo de alimentação de material 100, um dispositivo de alimentação de fluido supercrítico 200, um vaso supercrítico 300, um catalisador 400, e um vaso de produto 500. Além disso, um elemento de ligação (indicado como uma linha ligando componentes no diagrama) é proporcionado para ligar o dispositivo de alimentação de material 100 e o vaso supercrítico 300. Outro elemento de ligação (indicada como uma linha ligando componentes no diagrama) é proporcionado para ligar o dispositivo de alimentação de fluido supercrítico 200 e

o vaso supercrítico 300, e outro elemento de ligação ainda (indicado como uma linha ligando componentes no diagrama) é proporcionado para ligar o vaso supercrítico 300 e o vaso do catalisador 400, enquanto outro elemento de ligação ainda (indicado como uma linha ligando componentes no diagrama) é proporcionado para ligar o catalisador 400 e o vaso de produto 500.

A figura 5 é uma vista esquemática que ilustra um dispositivo para o envelhecimento supercrítico construído de acordo com a forma de realização preferida do presente invento. O dispositivo de alimentação de material 100 na figura 4 compreende uma bomba 110 na figura 5, que serve como um dispositivo para introduzir um material no vaso supercrítico 300 através de uma tubagem 613. Por outro lado, o dispositivo de alimentação de fluido supercrítico 200 na figura 4 compreende uma bomba 210 na figura 5, que serve como um dispositivo para introduzir um fluido supercrítico no vaso supercrítico 300 através de uma tubagem 623. Para além disso, uma tubagem 634 está também ligada entre o vaso supercrítico 300 e o vaso do catalisador 400, para permitir que o fluido supercrítico transporte o material do vaso supercrítico 300 para o vaso do catalisador 400 para sofrer esterificação. O vaso do catalisador 400 tem também outra tubagem 640 para drenar um produto para fora do vaso do catalisador 400 para o vaso de produto 500 (ilustrado na figura 4); o vaso supercrítico 300 é cheio com enchimento 700, e o vaso de catalisador 400 inclui igualmente lipase, à qual não foi dado qualquer número de componente. A tubagem 632 está ainda ligada a uma tubagem emissora 630 para emitir uma parte, ou a totalidade, do fluido supercrítico, quando necessário. As tubagens 613, 623, 630, 634 e 640 são também proporcionadas com

válvulas (indicadas no diagrama, mas às quais não foram dados números de componente) para controlar fluxos de fluidos. Além disso, a tubagem 634 é também proporcionada com manómetros (indicados no diagrama, mas aos quais não foram dados números de componente) para apresentar e controlar níveis de pressão no vaso supercrítico 300 e vaso de catalisador 400. O vaso supercrítico 300 e o vaso do catalisador 400 inclui também um dispositivo de controlo de temperatura (não indicado no diagrama) de modo a controlar a temperatura no vaso supercrítico 300 e vaso de catalisador 400.

Exemplos de controlo 1 - 3:

Foram introduzidos, respectivamente, 500 ml de vinho Kinman Sorghum, com 58°, vendido comercialmente em Taiwan, em diferentes garrafas de vinho de 1000 ml, sendo então adicionados 3g, 5g e 10g de uma enzima em cada garrafa. As garrafas foram seladas durante 6 meses, sendo então abertas para testes. A enzima era o Novozym 435.

As amostras de vinho que tinham sujeitas a esterificação foram comparadas com outras que não tinham, no que diz respeito ao paladar, cor e aroma. Verificou-se que não havia diferenças significativas entre ambas.

Exemplo 1

O dispositivo ilustrado na figura 5 foi usado neste exemplo, nas quais foram envelhecidas porções do vinho Kinman Sorghum, com 58°, vendido comercialmente em Taiwan. O vaso supercrítico tinha um volume de 37 l e foi cheio com 18 kg de Pro-Pak®; foi usado 1 kg de um catalisador no vaso de

catalisador e o catalisador usado era o Novozym 435. No que diz respeito às condições da reacção, o dióxido de carbono supercrítico no vaso foi mantido a 152 bar e a 50°C, e o caudal do vinho Kinman Sorghum foi ajustado para os 50 l/h.

Subsequentemente, foram feitas comparações entre o vinho Kinman Sorghum, com 58°, esterificado, e não esterificado, o vinho Kinman Sorghum, que tinha estado armazenado durante 20 anos e o vinho Kinman Sorghum que tinha estado guardado durante 50 anos e vendido em Taiwan, no que diz respeito a paladar, cor e aroma. Os resultados estão ilustrados na Tabela 1, que indicam que as amostras de vinho produzidas no Exemplo 1 são significativamente melhores do que os vinhos Kinman Sorghum, com 20 e 50 anos, no que diz respeito ao seu paladar, cor e aroma.

Tabela 1: Comparação de paladar, cor e aroma entre o vinho Kinman Sorghum e o vinho produzido no exemplo 1

	Paladar	Cor	Aroma
Vinho Kinman Sorghum, com 58°	Forte	Transparente e incolor	Pungente
Vinho Kinman Sorghum com 20 anos	Ligeiramente forte	Ligeiramente dourado	Ligeiramente pungente
Vinho Kinman Sorghum com 50 anos	Moderadamente forte	Moderadamente dourado	Moderadamente pungente
Vinho produzido no Exemplo 1	Macio	Dourado	Aromático

No passo seguinte, foram feitas análises GS/MS (Gas Chromatography / Mass Spectroscopy) para o vinho comercial Kinman Sorghum, com 58°, produzido no Exemplo de Controlo 3,

vinhos Kinman Sorghum com 20 anos e 50 anos, e vinho produzido no Exemplo 1; com o caudal do analisador GC/MS ajustado para os 1 ml/min, temperatura inicial de 40°C, velocidade de aumento de temperatura de 5°C/min, e a temperatura foi fixa logo que foram atingidos os 260°C. Os espectros resultantes estão ilustrados nas Figuras 1a, 1b, 1c, 1d e 1e; nos quais os picos ilustrados no lado esquerdo, nos círculos, indicam a presença de hexadecanoato de etilo, que tinha uma abundância de 700K, 100K, 900K, 1050K e superior a 5500K, respectivamente nas figuras 1a a 1e, enquanto os picos ilustrados no lado direito nos círculos dos espectros indicam a presença de linoleato de etilo, que tinha uma abundância de 400K, 50K, 500K, e 4500K, respectivamente nas figuras 1a a 1e. Os resultados indicavam que a esterificação em condições supercríticas do presente invento aumentavam a concentração de éster no vinho, o que torna o vinho mais aromático.

Exemplos 2 - 3

O dispositivo ilustrado na figura 5 foi usado neste exemplo, no qual porções do vinho Wuliangye, produzido na China, foram envelhecidos. O vaso supercrítico tinha um volume de 10 l e foi cheio com 5 kg de Pro-Pak®, 200 g de um catalisador foram usados no vaso do catalisador, e o catalisador usado era Novozym 435. No que diz respeito às condições de reacção, o dióxido de carbono supercrítico no vaso foi mantido nos 152 bar e a 50°C, e os caudais do vinho Wuliangye foram ajustados para os 3 l/h e 1,5 l/h para os exemplos 2 e 3, respectivamente.

A Tabela 2 mostra as comparações de paladar, cor e aroma entre as amostras de vinho que sofriam esterificação e as que

não sofreram. Descobriu-se que o paladar, cor e aroma do vinho produzido nos Exemplos 2 e 3 eram claramente superiores aos do vinho não esterificado.

Tabela 2: Comparação de paladar, cor e aroma entre o vinho Wuliangye e o vinho produzido nos exemplos 2 e 3

	Paladar	Cor	Aroma
Vinho Wuliangye Comercial	Forte	Transparente e incolor	Pungente
Vinho produzido no Exemplo 2	Suave	Dourada	Aromático
Vinho produzido no Exemplo 3	Suave	Dourada	Aromático

Subsequentemente, foram feitas análises GC/MS para o vinho não esterificado e o vinho produzido nos Exemplos 2 e 3; com o caudal do analisador GC/MS ajustado para 1 ml/min, temperatura inicial de 40°C, velocidade de aumento de temperatura de 5°C/min e a temperatura fixa logo que foram atingidos os 260°C. Os espectros resultantes estão ilustrados nas figuras 2a, 2b e 2c, no qual a abundância de hexadecanoato de etilo é de aproximadamente 100K, 300K e 550K, respectivamente, enquanto a abundância de linoleato de etilo é de aproximadamente 50K, 200K e 400K, respectivamente. Os resultados demonstram que a esterificação em condições supercríticas aumenta a concentração de ésteres nos álcoois, o que por sua vez torna os álcoois mais aromáticos.

Exemplos 4 - 8

Porções de whisky comercial Suntory foram colocados no vaso supercrítico ilustrado na figura 5 para sofrer reacções, no qual o vaso supercrítico tinha um volume de 10 litros e fora cheio com 5 kg de Pro-Pak®. Foram usados 200 g de catalisador no vaso do catalisador, e o catalisador usado era o Novozym 435. No que diz respeito às condições de reacção, o dióxido de carbono supercrítico no vaso foi mantido nos 152 bar e 50°C, e os caudais do whisky nos exemplos 4, 5, 6, 7 e 8 foram ajustados para 3,0 l/h, 2,5 l/h, 2,0 l/h, 1,5 l/h e 1,0 l/h.

A tabela 3 mostra a comparação de paladar, cor e aroma entre as amostras de vinho que sofreram a esterificação e as que não sofreram. Verificou-se que o paladar, cor e aroma do vinho produzido nos exemplos 4 - 8 eram claramente superiores aos do vinho não esterificado.

Tabela 3: Comparação de paladar, cor e aroma entre o whisky Suntory e o vinho produzido nos exemplos 4 - 8

	Paladar	Cor	Aroma
Whisky Suntory	Forte	Amarelo acastanhado	Pungente e denso
Vinho produzido no Exemplo 4	Macio	Castanho claro	ligeiramente frutado

Vinho produzido no Exemplo 5	Macio	Castanho claro	Ligeiramente frutado
Vinho produzido no Exemplo 6	Macio	Castanho claro	Ligeiramente frutado
Vinho produzido no Exemplo 7	Macio	Castanho claro	Ligeiramente frutado
Vinho produzido no Exemplo 8	Macio	Castanho claro	Ligeiramente frutado

Mais uma vez, foram executadas análises GC/MS para o vinho produzido nos exemplos 4 - 8; com o caudal do analisador GC/MS ajustado para 1 ml/min, temperatura inicial de 40°C, velocidade de aumento de temperatura de 5°C/min e a temperatura fixa logo que os 260°C foram atingidos. Os espectros resultantes estão ilustrados nas figuras 3a, 3b, 3c, 3d e 3e. Em cada um dos espectros, um pico representando o ácido acético (Pico 2) e um pico representando impurezas principalmente de 3-metil 1-butanol (Pico 1) foram ampliados e apresentados no centro de cada espectro. Os resultados indicam que a esterificação sob condições supercríticas reduz efectivamente a concentração de impurezas nos álcoois, reduzindo assim o paladar forte e o aroma pungente dos álcoois.

Exemplos 9 - 24

O vinho Kinman Sorghum, vendido em Taiwan, foi sujeito a esterificação sob condições supercríticas usando o equipamento descrito no Exemplo 2 (ver tabela 4 para a quantidade de catalisador utilizado) e as condições de reacção listadas na tabela 4, e o paladar, cor e aroma dos vinhos esterificados foram comparados e ilustrados na Tabela 4.

Tabela 4: Condições da reacção e resultados dos exemplos 9 - 24

Ex.	Pres- são (bar)	Temp. (°C)	Qtde de Catalisa- dor (g)	Cau- dal (L/hr)	Pala- dar	Cor	Aroma
9	138	65	200	1.5	Suave	Dourado	Aromá- tico
10	172	65	200	1.5	Suave	Dourado	Aromá- tico
11	207	65	200	1.5	Suave	Dourado	Aromá- tico
12	242	65	200	1.5	Suave	Dourado	Aromá- tico
13	276	65	200	1.5	Suave	Dourado	Aromá- tico
14	207	40	200	2.5	Suave	Dourado claro	Aromá- tico
15	207	50	200	2.5	Suave	Dourado claro	Aromá- tico
16	207	60	200	2.5	Suave	Dourado claro	Aromá- tico
17	207	70	200	2.5	Suave	Dourado	Aromá- tico
18	207	80	200	2.5	Suave	Dourado	Aromá- tico
19	207	90	200	2.5	Suave	Dourado	Aromá- tico
20	193	45	100	1.0	Suave	Dourado	Aromá- tico
21	193	45	150	1.5	Suave	Dourado	Aromá- tico
22	193	45	200	2.0	Suave	Dourado claro	Aromá- tico
23	193	45	250	2.5	Suave	Dourado claro	Aromá- tico
24	193	45	300	3.0	Suave	Ligeira- mente dourado	Aromá- tico

Lisboa, 11 de Outubro de 2010.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de envelhecimento de um líquido alcoólico, no qual o líquido alcoólico é esterificado na presença de um catalisador de esterificação, caracterizado por o dito líquido alcoólico ser esterificado em dióxido de carbono supercrítico de forma a reduzir o tempo requerido para envelhecer o líquido alcoólico.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual se deixa em primeiro lugar o dito dióxido de carbono supercrítico formar um fluido supercrítico num vaso supercrítico sob 69 - 345 bar e a 30 - 100°C, e depois o dito dióxido de carbono supercrítico transporta o dito líquido alcoólico num vaso de catalisador contendo o dito catalisador de esterificação.
3. Processo de acordo com a reivindicação 2, no qual as pressões no dito vaso de catalisador e o dito vaso supercrítico são idênticas, e as temperaturas no dito vaso de catalisador e no dito vaso de fluido supercrítico são igualmente idênticas.
4. Processo de acordo com a reivindicação 2, no qual o dito vaso supercrítico é cheio com um enchimento de destilação, e o dito catalisador de esterificação no dito vaso de catalisador é uma lipase.
5. Processo de acordo com a reivindicação 4, no qual a dita pressão é de 138 a 276 bar, de preferência 172 a 207 bar.

6. Processo de acordo com a reivindicação 4, no qual a dita temperatura é de 40 a 90°C, de preferência 45 a 65°C.

7. Processo de acordo com a reivindicação 2, que é executada num processo do tipo contínuo.

8. Dispositivo de envelhecimento supercrítico, compreendendo:

um vaso supercrítico compreendendo um corpo de vaso, um dispositivo de alimentação de material, e um dispositivo de alimentação de fluido supercrítico, no qual o dito dispositivo de alimentação de material fornece um material ao dito corpo de vaso, e o dito dispositivo de alimentação de fluido supercrítico fornece um fluido supercrítico ao dito corpo de vaso, enquanto o dito corpo de vaso retém o material e o fluido supercrítico que lhe são fornecidos, e permite que o material e o fluido supercrítico formem uma solução uniformemente distribuída; e

um vaso de catalisador compreendendo um corpo de vaso e um dispositivo de drenagem do produto; no qual o dito corpo de vaso retém um catalisador neste, e o dito dispositivo de drenagem de produto é destinado a drenar um produto para fora do dito corpo de vaso do dito vaso de catalisador;

o dito vaso de catalisador e o dito vaso supercrítico estando ligados de forma a permitir que a dita solução uniformemente distribuída entre em contacto com o dito catalisador e sofra reacções catalíticas.

9. Dispositivo de acordo com a reivindicação 8, no qual o dito fluido supercrítico é dióxido de carbono supercrítico.
10. Dispositivo de acordo com a reivindicação 8, no qual o dito dispositivo de alimentação de fluido supercrítico compreende ainda uma válvula de comando para controlar a pressão e o caudal do dito fluido supercrítico.
11. Dispositivo de acordo com a reivindicação 8, no qual o dito vaso supercrítico é ainda cheio com um enchimento de destilação.
12. Dispositivo de acordo com a reivindicação 8, compreendendo ainda um dispositivo de controlo de temperatura para controlar a temperatura no dito vaso supercrítico.

Lisboa, 11 de Outubro de 2010.

Lisboa, 11 de Ou

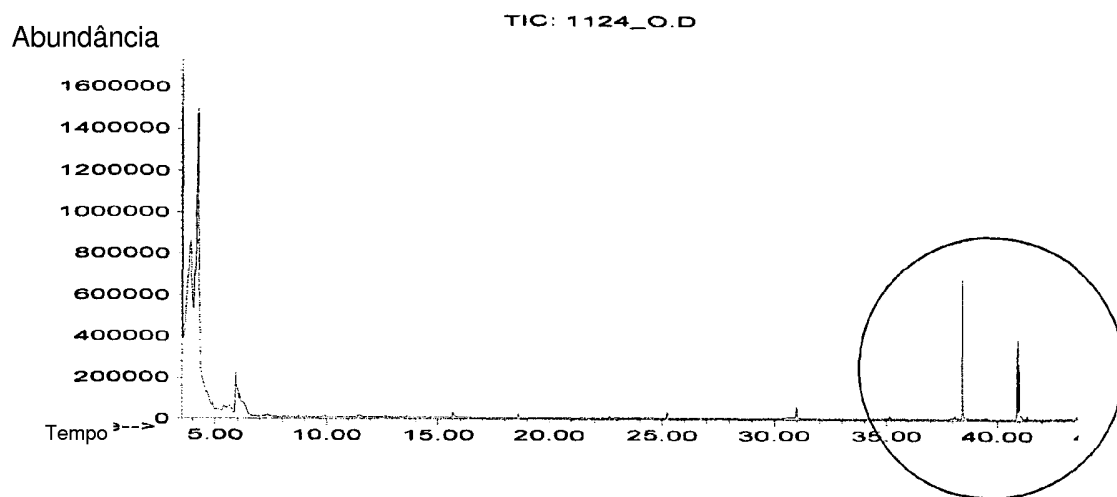


Fig. 1a

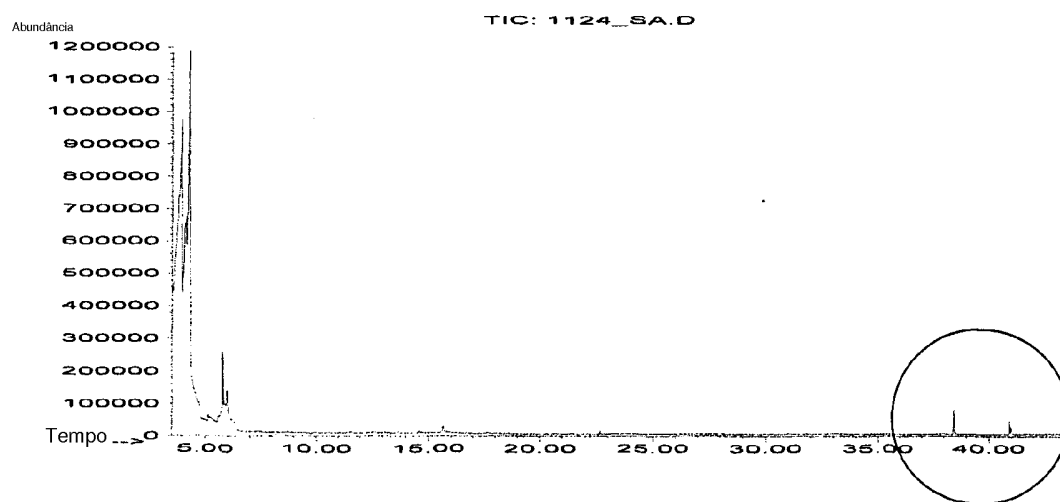


Fig. 1b

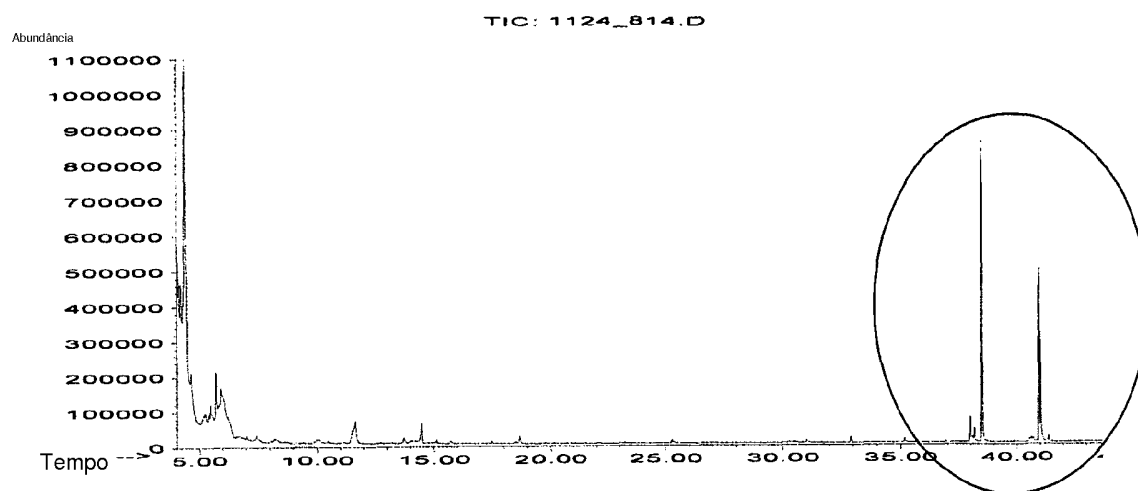


Fig. 1c

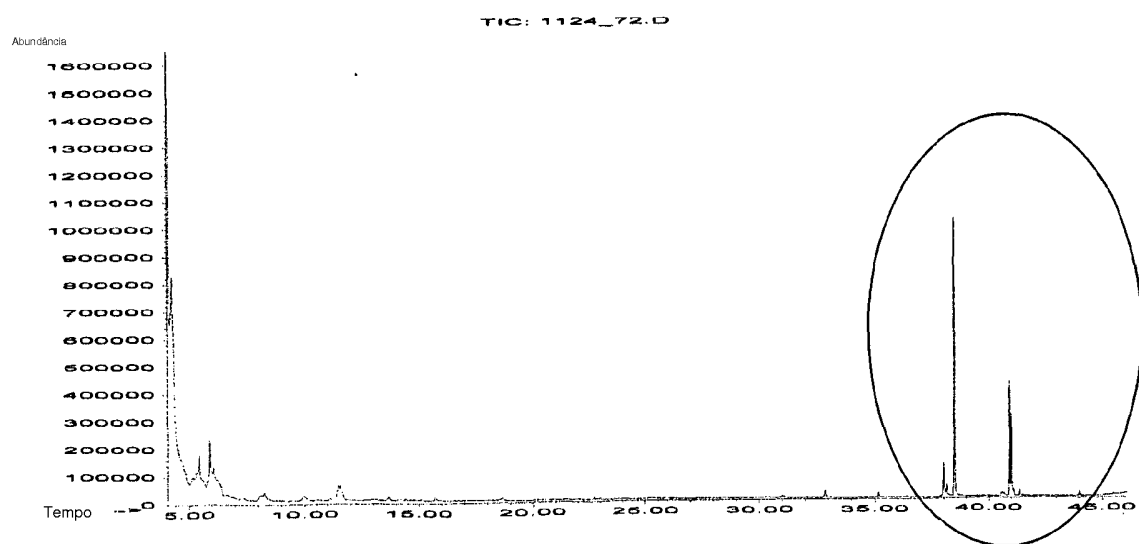
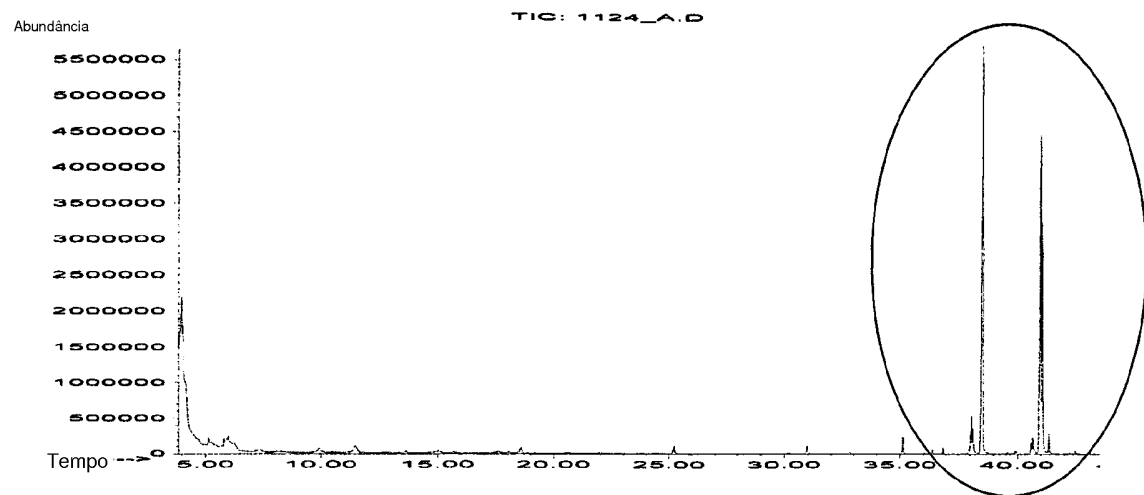
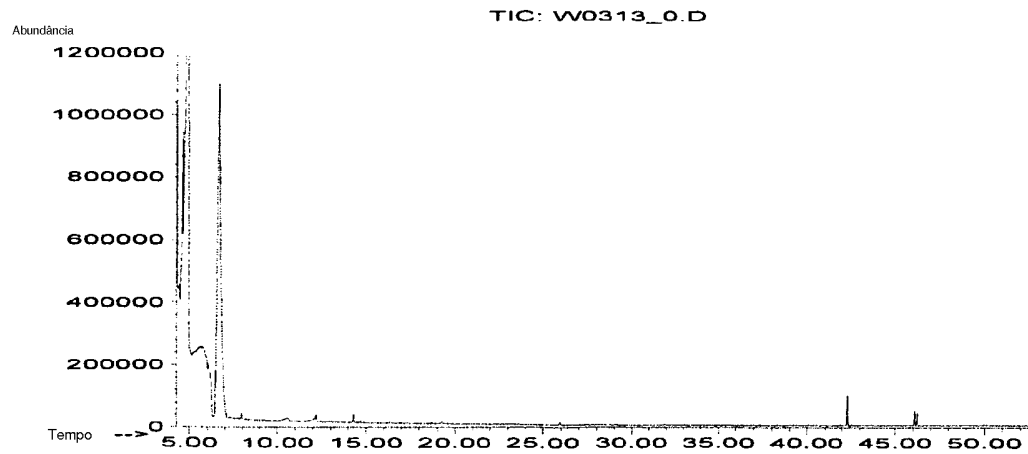
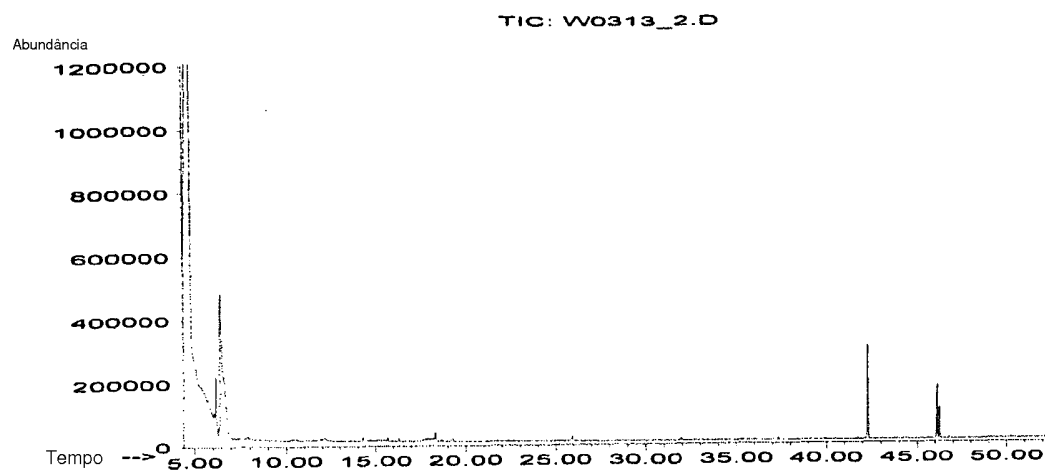
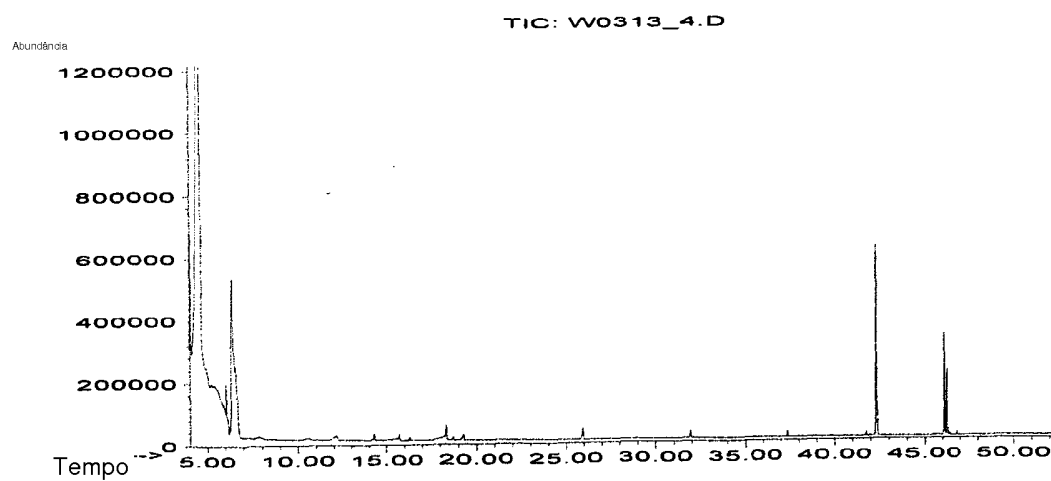


Fig. 1d

**Fig. 1e****Fig. 2a**

**Fig. 2b****Fig. 2c**

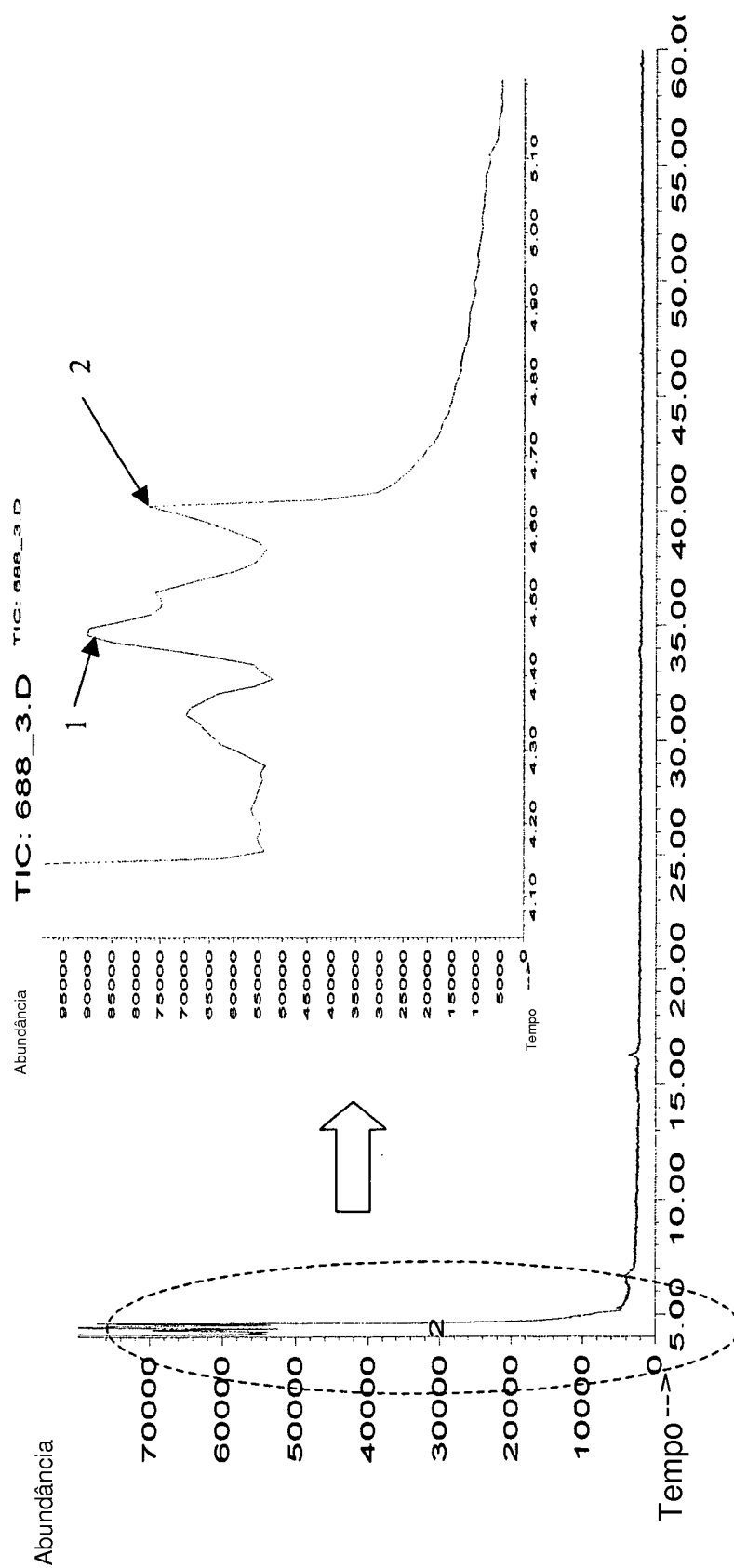


Fig. 3a

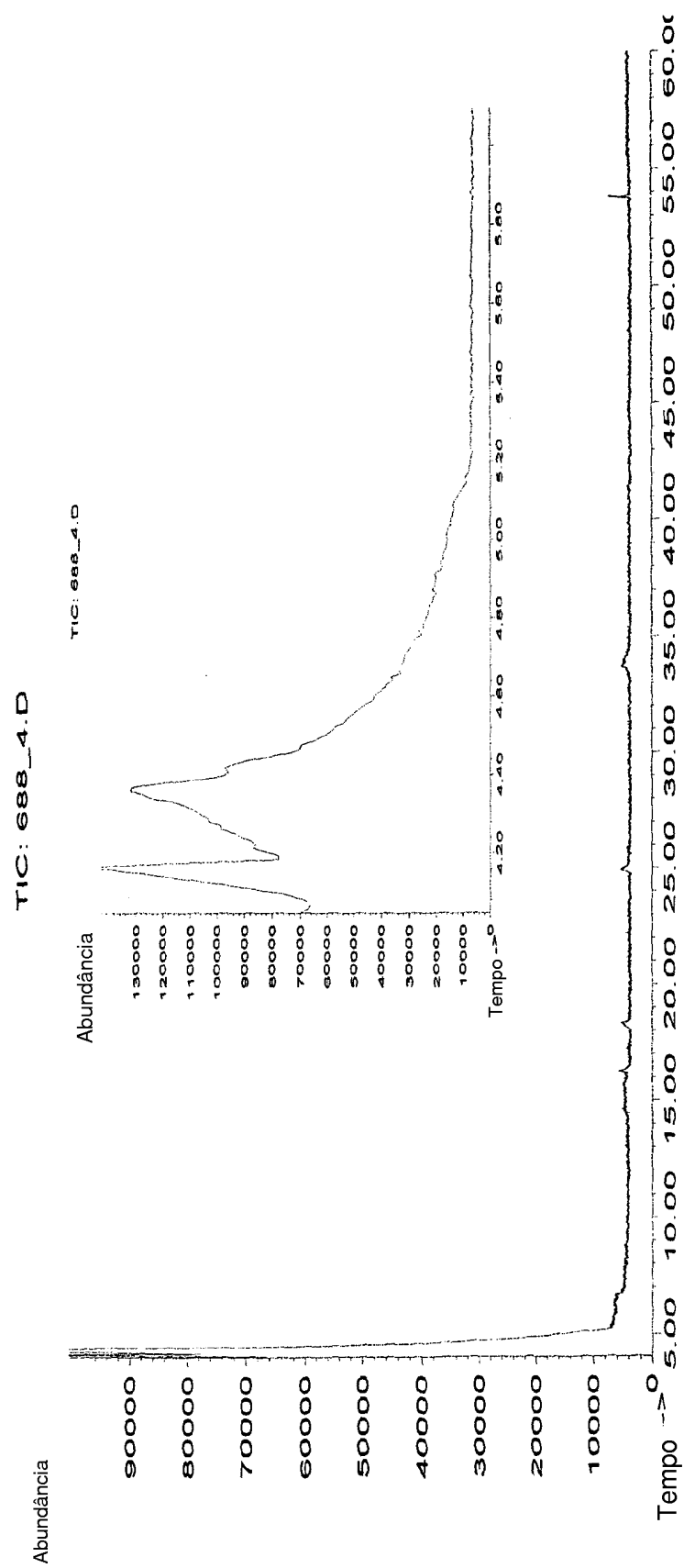


Fig. 3b

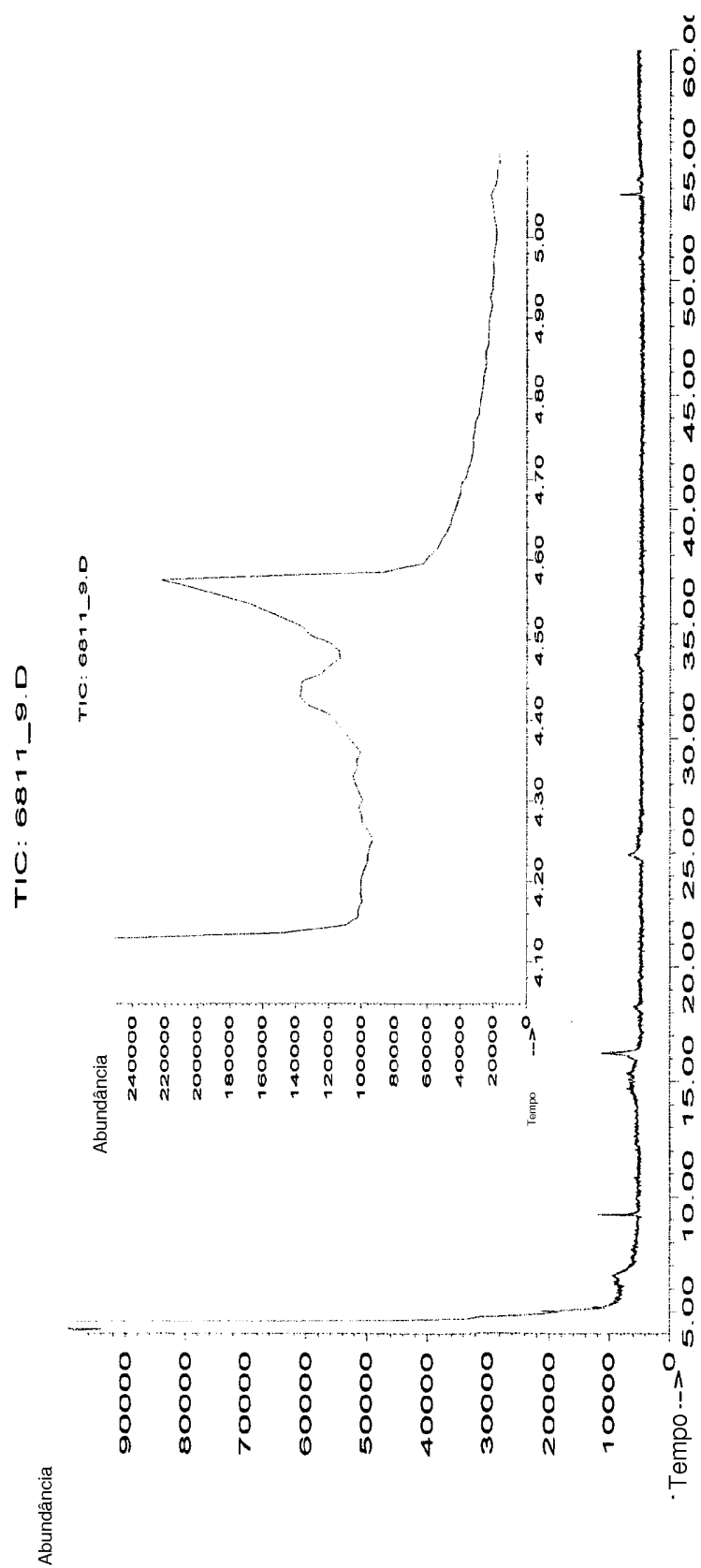


Fig. 3c

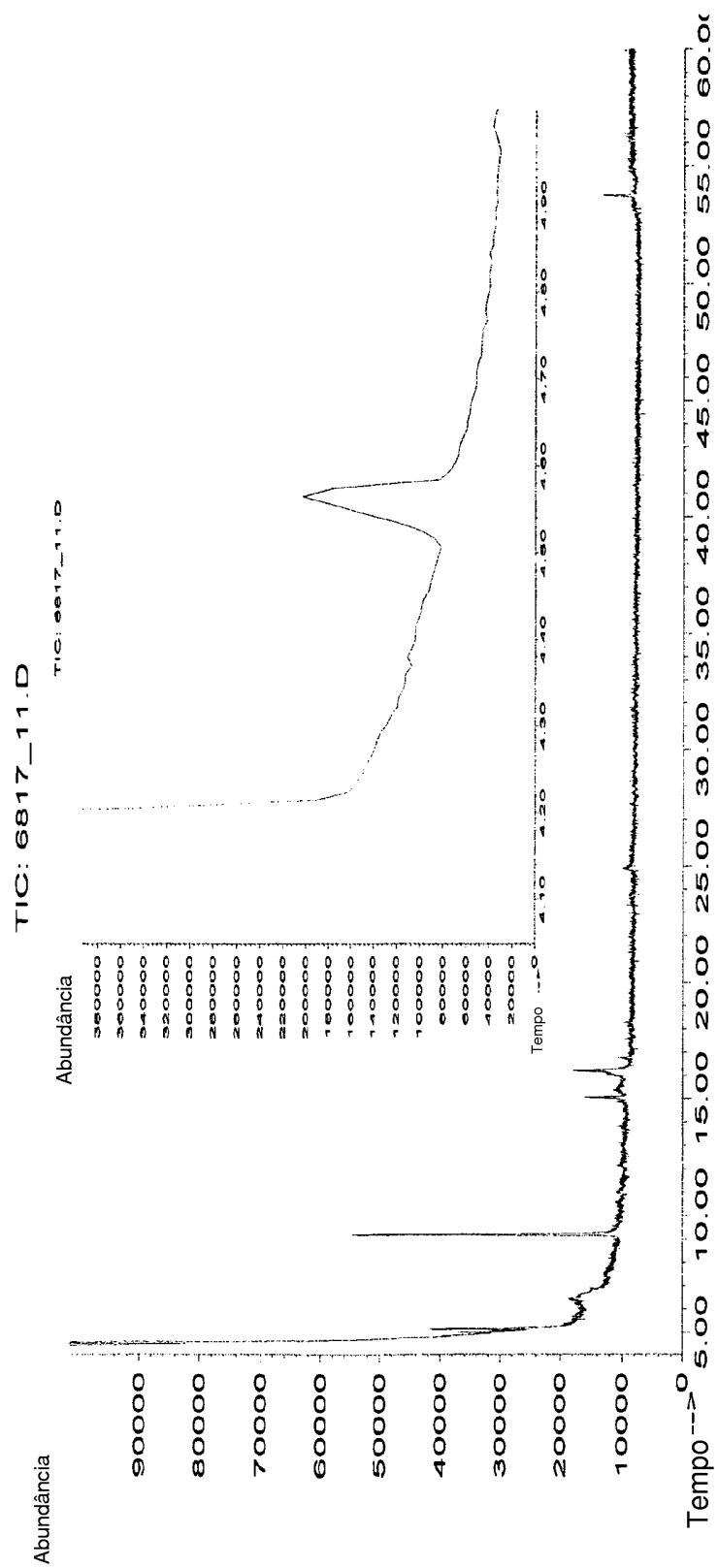


Fig. 3d

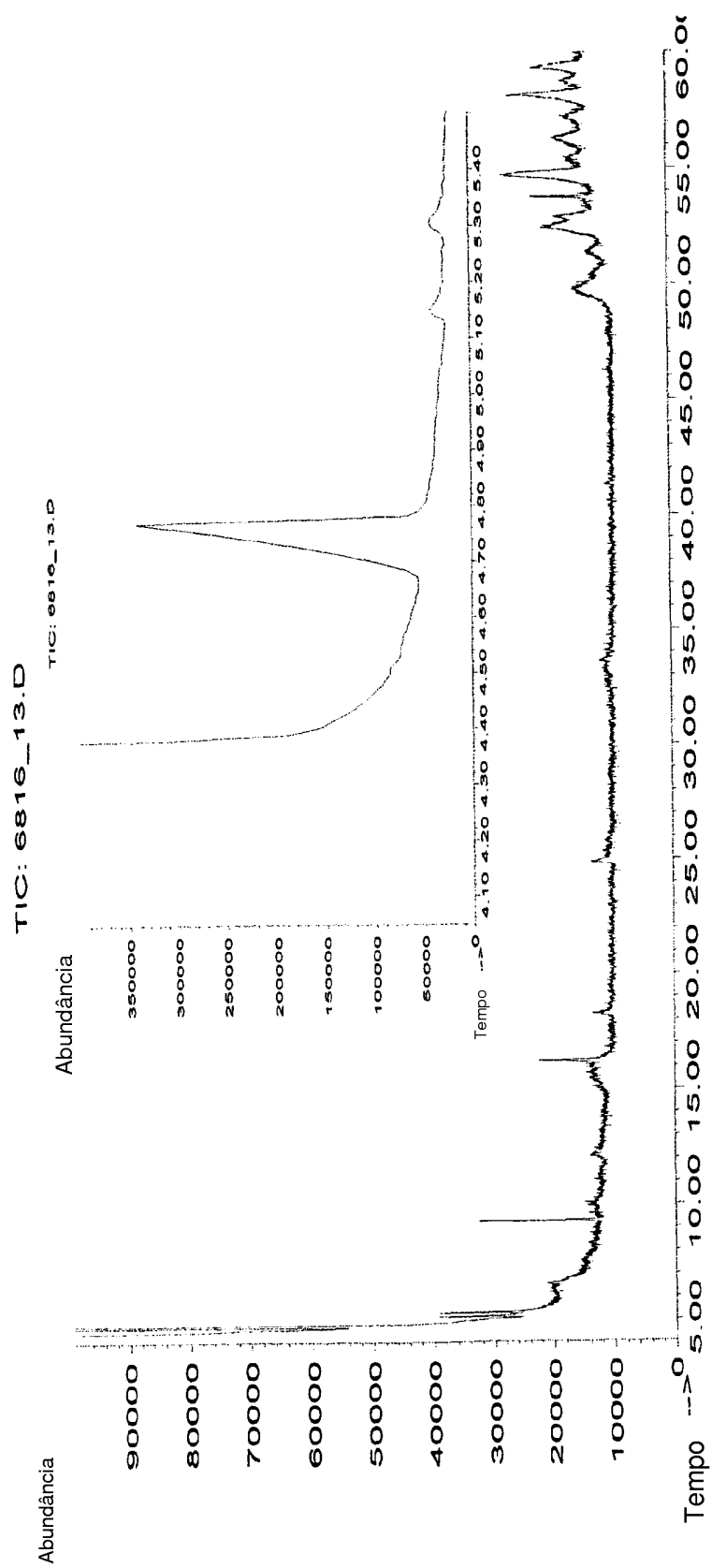


Fig. 3e

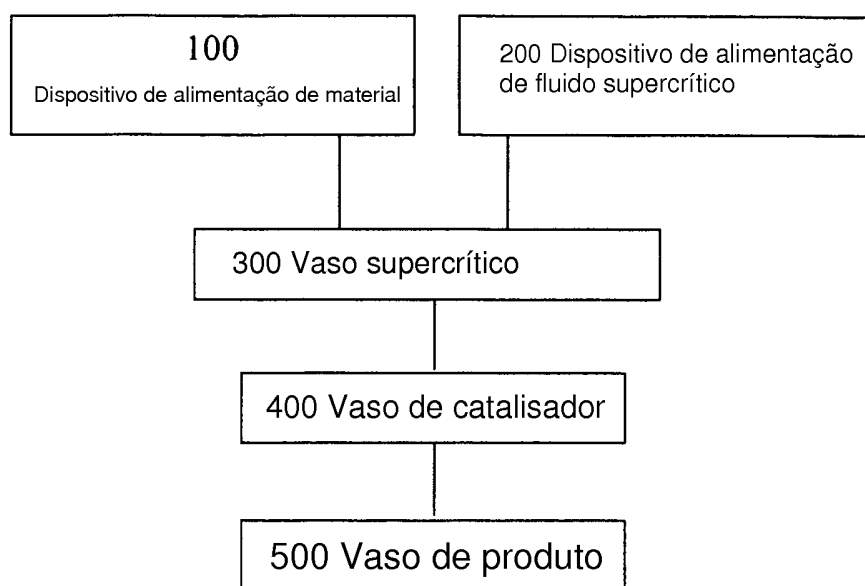
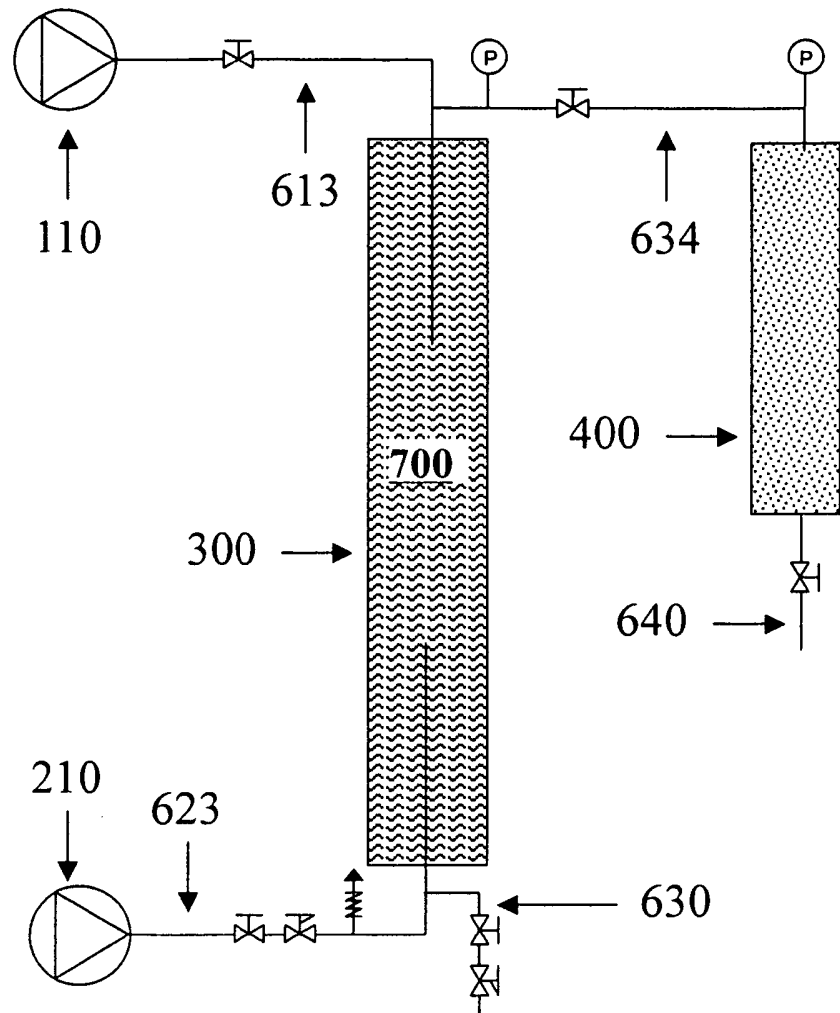


Fig. 4

**Fig. 5**