

COMPORTAMENTO
DE ALGUNS CONSTITUINTES VOLÁTEIS
DAS AGUARDENTES TIPO «COGNAC» NO DECURSO
DA DESTILAÇÃO (1)

POR

ANTÓNIO PEDRO DA COSTA BELCHIOR
ANTÓNIO SÉRGIO CURVELO GARCIA

COM A COLABORAÇÃO TÉCNICA DE
ANA MARIA DE OLIVEIRA SIMÕES
MANUEL MARTINS PIMENTA
MARÍLIA DE JESUS SOMBREIREIRO VILAS-BOAS

1 - INTRODUÇÃO

INICIOU-SE, no CNEV, os estudos em aguardentes, pelos sistemas e técnicas de destilação. Esses sistemas incluem o estudo das técnicas de «Charente» para o caso de vinhos portugueses, implicando o conhecimento do comportamento dos diferentes constituintes voláteis ao longo da destilação, bem como o estudo das influências dos momentos de corte na qualidade das aguardentes.

Por outro lado, a existência de dois sistemas, muito diferentes, de fornecimento de energia calorífica à caldeira de destilação (um, com aquecimento directo da caldeira, por combustão de lenha, o outro, por vapor de água introduzido directamente no vinho), conduz ao estudo comparativo das suas influências nas características dos respectivos destilados. Esse estudo pode realizar-se quer no produto final [no qual R. LAFON

(1) Recebido para publicação em 14/4/971.

e colabs. (1964) afirmam, para o caso do cognac, ser prejudicial o uso de vapor], quer ainda nas influências do emprego daqueles dois sistemas nos teores dos diferentes constituintes voláteis, ao longo das destilações. A este último aspecto se refere o presente trabalho.

Os constituintes voláteis estudados cingem-se aos que, por cromatografia em fase gasosa, são já possíveis dosear no CNEV, os quais são igualmente os mais usualmente doseados em estudos sobre aguardentes (GUYMON, 1949 e 1970).

2 — AS DESTILAÇÕES E A AMOSTRAGEM

2.1. — O Alambique

As características do alambique «Charentier» do CNEV, de fabrico nacional, são as seguintes: capacidade de 4 hl, caldeira em forma de «oignon» seguida de «col de cygne», possibilidade de os vapores passarem ou não pelo «chauffe-vin».

2.2. — Os vinhos

Foram utilizados neste trabalho dois vinhos: um (I), de Dois Portos, da colheita de 1969; outro (II), da Lourinhã, da colheita de 1970, vinificado com o fim de ser destilado, tendo-o sido logo após a fermentação.

2.3. — Técnica de destilação

As destilações foram executadas segundo a técnica de obtenção do cognac (R. LAFON, J. LAFON e P. COULLAUD, 1964). Assim, de cada série de três destilações de vinho, reuniram-se os destilados, separando-se em cada destilação, os quatro primeiros litros e a fracção de grau alcoólico inferior a 5. Esta aguardente, levada ao grau alcoólico de 29-30, foi então redestilada.

Para cada vinho utilizado, foram realizadas três destilações do mesmo, seguidas da respectiva redestilação, tanto utilizando a lenha como fonte de calor, como utilizando o vapor, o que totalizou portanto seis destilações e duas redestilações para cada vinho.

2.4. — A amostragem

A recolha das amostras, ao longo das destilações, foi executada por forma a poder representar, o melhor possível, a evolução dos teores dos diferentes constituintes voláteis dos destilados. Foram usados diferentes critérios de escolha dos momentos de colheita das amostras: a intervalos de tempo determinados, a volumes de destilado estabelecidos e ainda a graus alcoólicos de intervalos escolhidos. Em qualquer dos critérios utilizados, tomaram-se sempre nota dos valores de todas as outras grandezas, no instante da colheita da amostra, o que permitirá sempre referir a um só critério, de qualquer dos utilizados, a comparação da evolução dos teores desses diferentes constituintes.

A frequência da amostragem não foi igual ao longo das destilações, sendo maior no início, no intuito de melhor captar as grandes alterações nos teores dos compostos voláteis. Em média, o número de amostras por cada destilação foi de quinze.

Como técnicas de colheita das amostras, foram utilizadas duas: no vinho I, recolheram-se cerca de 250 ml de destilado por cada amostra, na qual era determinado o grau alcoólico; no vinho II, as amostras foram colhidas, pode dizer-se, instantaneamente por ser cerca de 10 ml o seu volume, lendo-se o grau alcoólico no instante da colheita, no densímetro da proveta da saída do refrigerante.

3. — ANALISE CROMATOGRÁFICA

3.1. — Generalidades

As diferentes amostras a analisar foram injectadas directamente na câmara de vaporização do cromatógrafo.

Nas condições utilizadas, foi perfeitamente possível dosear os seguintes constituintes: etanal, acetato de etilo, metanol, propanol-1, metil-2 propanol-1, metil-3 butanol-1 e metil-2 butanol-1; nessas condições, estes dois últimos compostos não são separados, e o seu doseamento foi feito conjuntamente; poder-se-á proceder à sua separação, utilizando uma coluna de Diglicerol.

Os resultados obtidos são apresentados sob a forma de razões de concentrações dos diferentes constituintes, nas misturas analisadas e no respectivo vinho.

3.2. — Instrumentação utilizada

- a) Cromatógrafo PERKIN-ELMER, mod. 881 (detector de ionização de chama — FID).
- b) Registador HITACHI PERKIN-ELMER, mod. 159.
- c) Seringas HAMILTON 701 — NCH (10 μ l).

3.3. — Condições experimentais

3.3.1 — Utilização da coluna de PORAPAK Q.

Coluna: Porapak Q. 100-120 mesh (aço inox., 1/8" diâm. ext., 2 m comp.).

Temp.: 178° C.

Temp. inj.: 205° C.

Temp. detector: 188° C.

Gás vector: azoto (30 ml/min).

Detector: FID (hidrogénio — 30 ml/min; ar — 300 ml/min).

Vol. inj.: 1 μ l.

Para estas condições, indica-se no Quadro I os tempos de retenção relativos ao metil-3 butanol-1 das substâncias identificadas.

QUADRO I

Substância identificada	Tempo de retenção relativo ao do metil-3 butanol-1
etanal	0.10
metanol	0.08
etanol	0.14
propanol-1	0.28
metil-2 propanol-1	0.48
metil-3 butanol-1	1.00
metil-2 butanol-1	1.00

Obs. — Os compostos doseados nestas condições foram: etanal, metanol, propanol-1, metil-2 propanol-1, metil-3 butanol-1 e metil-2 butanol-1 (estes dois últimos foram doseados conjuntamente).

3.3.2 — Utilização da coluna de FFAP

Coluna: FFAP s/ AW-DMCS Chromosorb W. 80-100 mesh 10:90 (aço inox., 1/8" diâm. ext., 2 m comp.).

Temp.: 73° C.

Temp. inj.: 150° C.

Temp. detector: 100° C.

Gás vector: azoto (30 ml/min).

Detector: FID (hidrogénio — 30 ml/min; ar — 300 ml/min).

Vol. inj.: 1 μ l.

Para estas condições, indica-se no Quadro II os tempos de retenção relativos ao metil-3 butanol-1 das substâncias identificadas.

QUADRO II

Substância identificada	Tempo de retenção relativo ao do metil-3 butanol-1
acetato de etilo	0.21
etanol	0.27
metil-2 propanol-1	0.52
metil-3 butanol-1	1.00
metil-2 butanol-1	1.00

Obs. — O único composto doseado nestas condições foi o acetato de etilo.

4. — RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente analisaram-se, por cromatografia em fase gasosa, os vinhos I e II; apresentamos, no Quadro III, os resultados da referida análise.

Analisadas, igualmente por cromatografia em fase gasosa, as amostras obtidas pelos processos de destilação atrás referidos, verificou-se que os resultados correspondentes às destilações dos vinhos I e II eram perfeitamente concordantes; isto é, a evolução dos teores dos diferentes constituintes analisados seguia, ao longo da destilação, a mesma lei, para os dois vinhos ensaiados.

QUADRO III

Amostra	Acetato de etilo (mg/l)	Etanal (mg/l)	Metanol (mg/l)	Propanol-1 (mg/l)	Metil-2 propanol-1 (mg/l)	Metil-3 butanol-1 + metil-2 butanol-1 (mg/l)
Vinho I	não doseado	60	102	25	80	255
Vinho II	42	8	70	24	114	394

Com base nos resultados obtidos, construímos os gráficos I a VI. Cada gráfico corresponde a um constituinte analisado, relacionando-nos, para as diferentes destilações e redestilações, os valores da razão «concentração na amostra de destilado/concentração inicial (no vinho)», com o correspondente grau alcoólico do destilado.

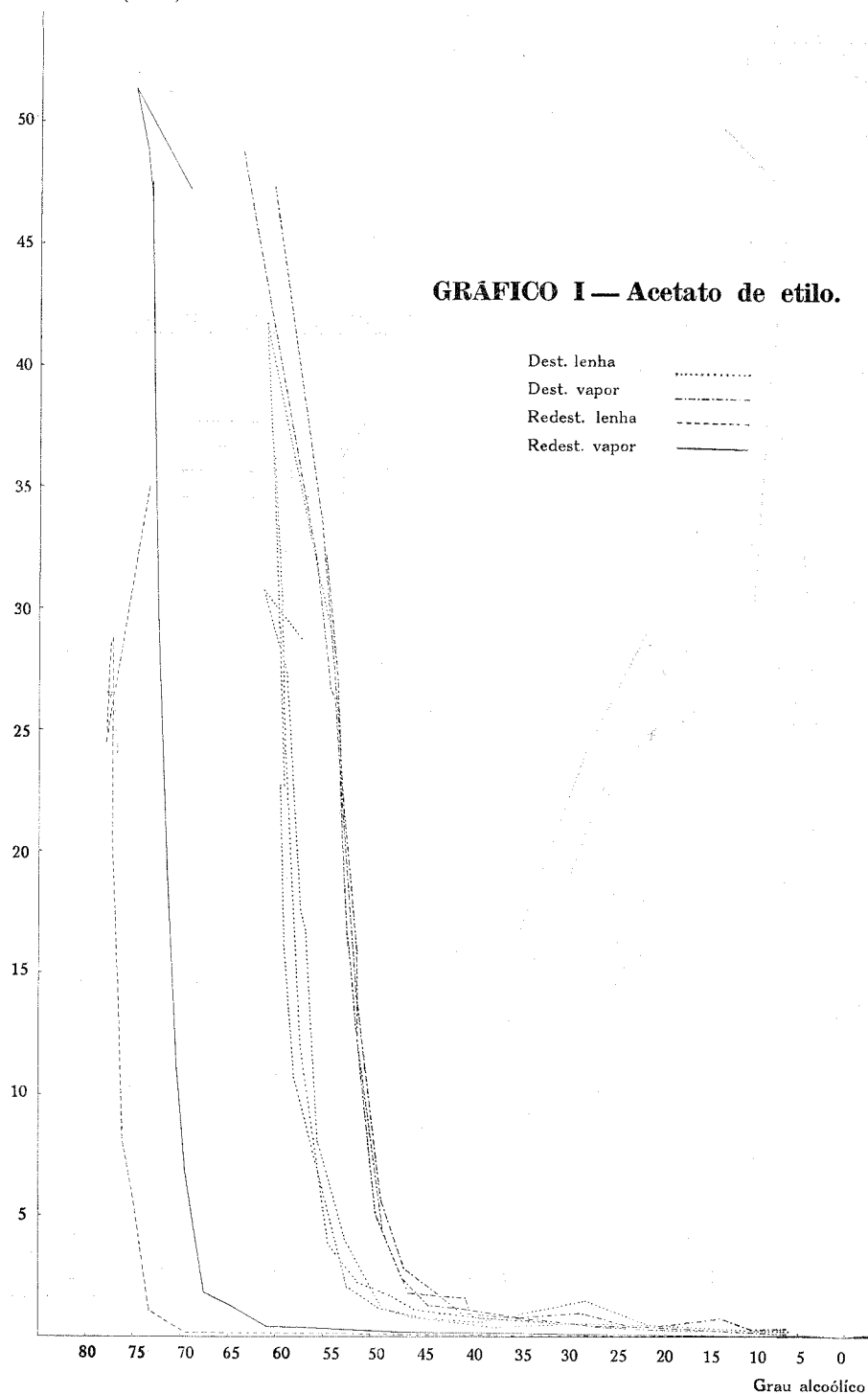
Os gráficos referem-se às destilações do vinho I, excepto o do acetato de etilo que se refere à do vinho II, em virtude de não se ter doseado este constituinte nos destilados do vinho I.

Dum modo geral, as concentrações destes constituintes nos destilados, para o mesmo grau alcoólico, são maiores para o caso do emprego do vapor como fonte de calor, do que para o caso da utilização de lenha. Como contributo para explicação deste aspecto, julgamos ser da máxima importância o facto de, numa destilação do primeiro tipo atrás referido, se provocarem arrastamentos dos constituintes da mistura a destilar, por parte do vapor de água introduzido nessa mistura.

O facto dos valores referentes às destilações efectuadas com a utilização de vapor, estarem deslocados no sentido de menor grau alcoólico, relativamente aos outros, é explicado, em grande parte, pelos valores do grau alcoólico em função do volume destilado, como os apresentados no gráfico VII (vinho II).

Outro aspecto que ressalta imediatamente da análise dos gráficos apresentados anteriormente é o facto de, para o mesmo grau alcoólico, a razão de concentrações (em mg/l) «concentração na amostra/concentração inicial (vinho)» ser inferior no caso das redestilações, para todos os constituintes analisados, excepto para o etanal, em que se dá precisamente

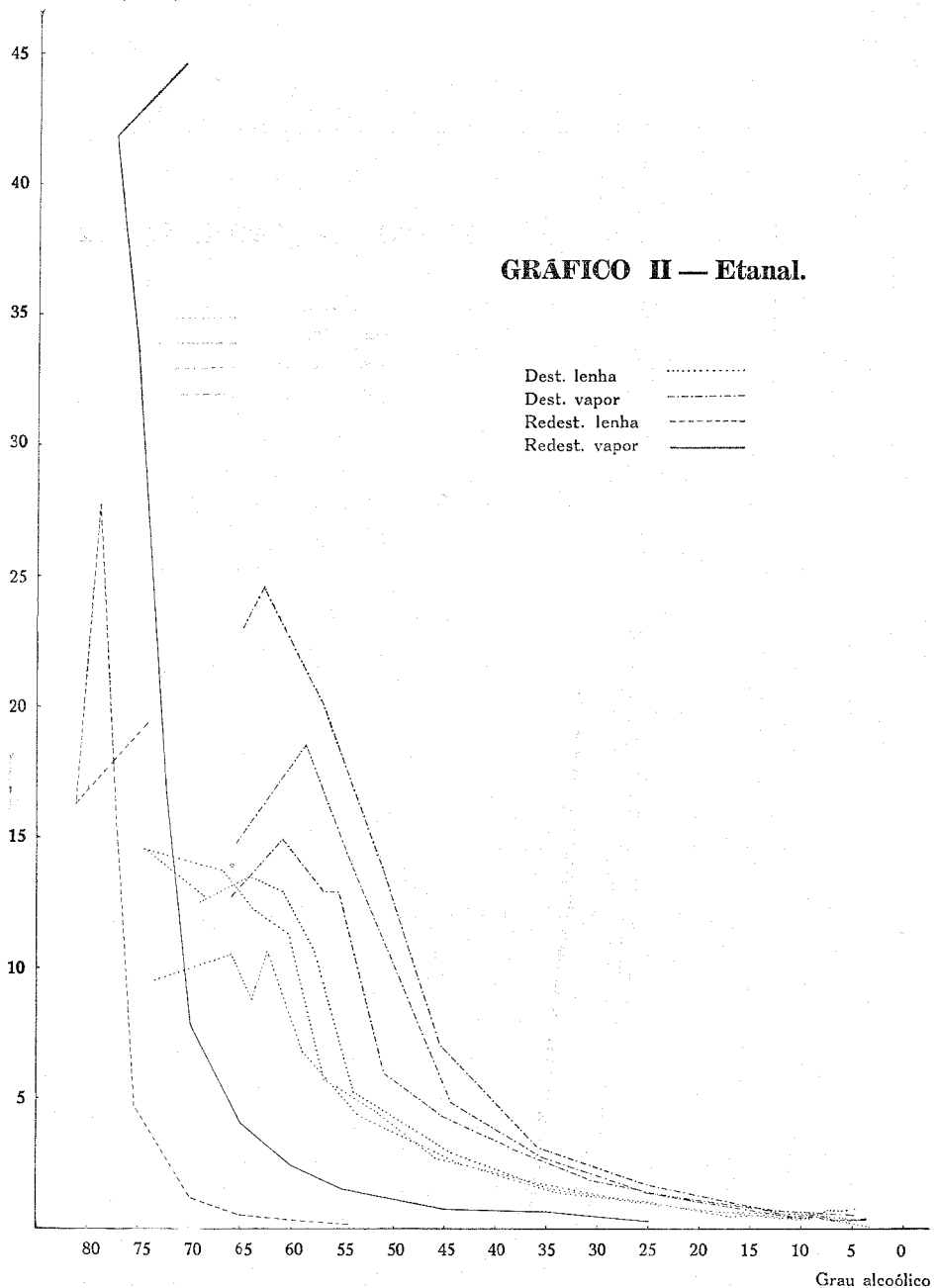
Conc. na amostra
Conc. inicial (vinho)



Conc. na amostra
Conc. inicial (vinho)

GRÁFICO II — Etanal.

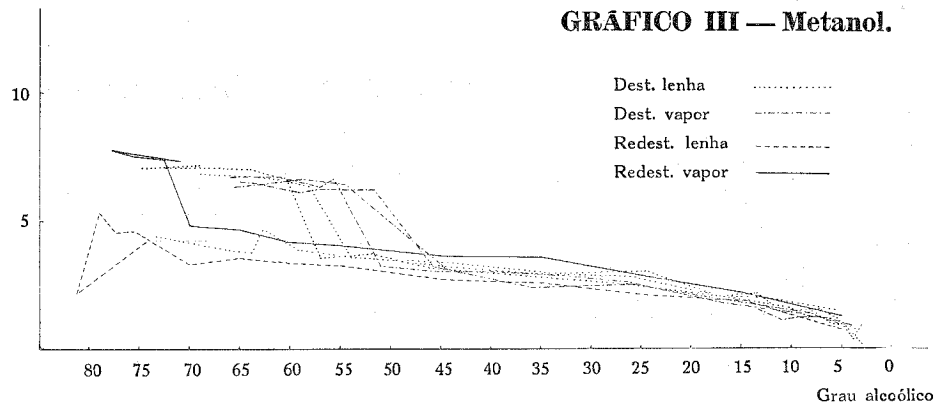
Dest. lenha
Dest. vapor	-----
Redest. lenha	- - - - -
Redest. vapor	—————



Conc. na amostra
Conc. inicial (vinho)

GRÁFICO III — Metanol.

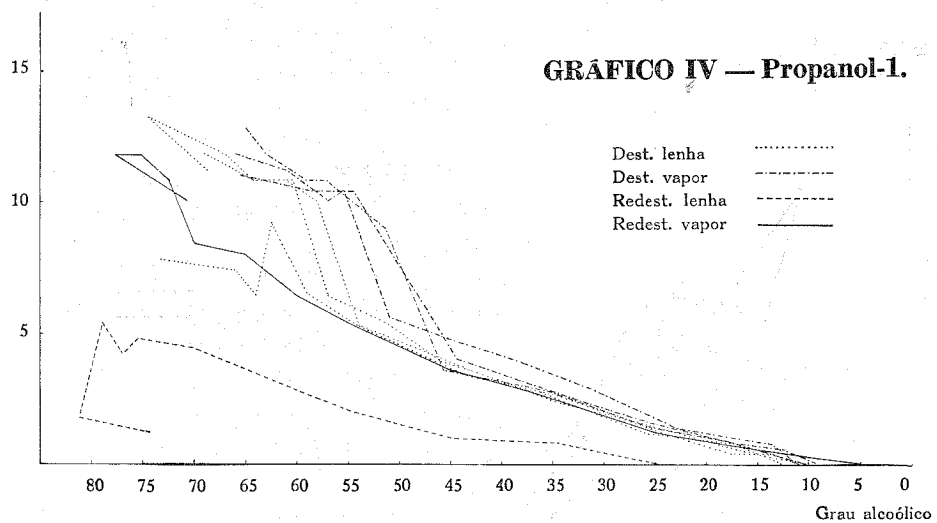
Dest. lenha
Dest. vapor	-----
Redest. lenha	- - - - -
Redest. vapor	—————



Conc. na amostra
Conc. inicial (vinho)

GRÁFICO IV — Propanol-1.

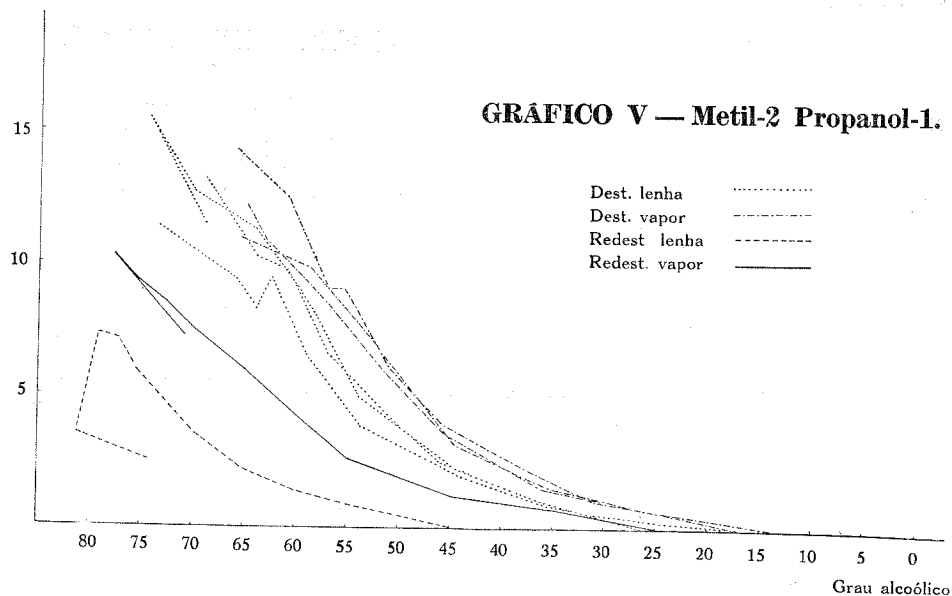
Dest. lenha
Dest. vapor	-----
Redest. lenha	- - - - -
Redest. vapor	—————



Conc. na amostra
Conc. inicial (vinho)

GRÁFICO V — Metil-2 Propanol-1.

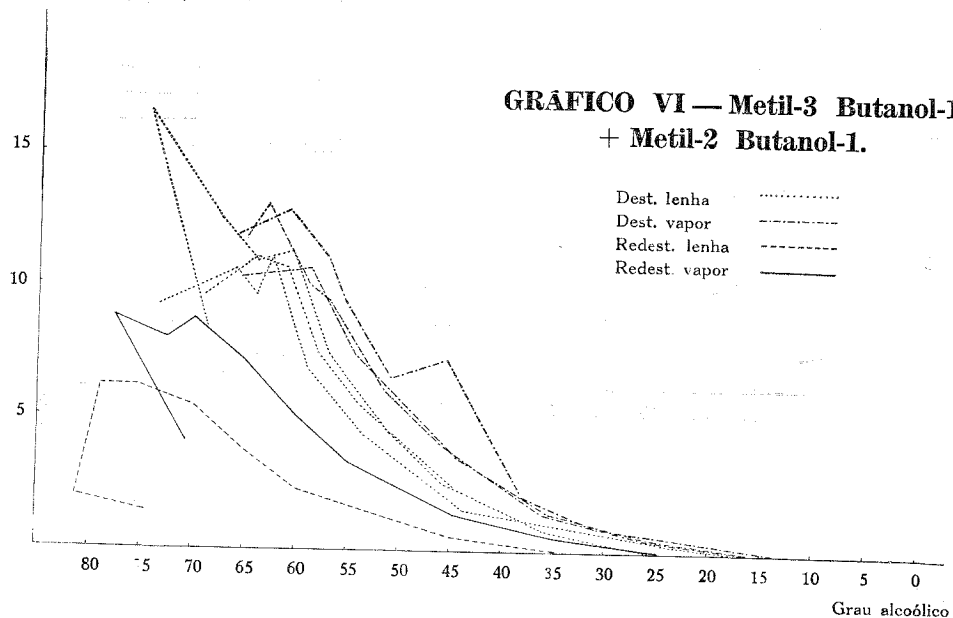
Dest. lenha
Dest. vapor - - - - -
Redest. lenha - - - - -
Redest. vapor ———



Conc. na amostra
Conc. inicial (vinho)

GRÁFICO VI — Metil-3 Butanol-1
+ Metil-2 Butanol-1.

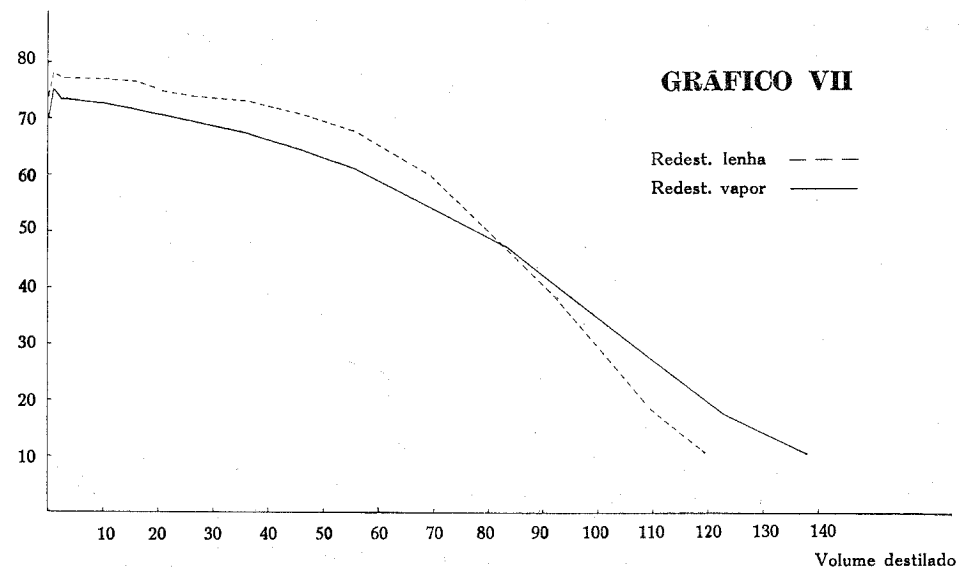
Dest. lenha
Dest. vapor - - - - -
Redest. lenha - - - - -
Redest. vapor ———



Grau alcoólico

GRÁFICO VII

Redest. lenha - - - - -
Redest. vapor ———



a situação inversa. Tudo isto pode ser perfeitamente explicado pela influência do grau alcoólico nas volatilidades relativas ao etanol dos constituintes analisados (WILLIAMS, 1962). Na verdade, enquanto que o etanal apresenta uma volatilidade relativa crescente com a concentração de etanol, com todos os outros constituintes passa-se a situação inversa.

Vejam os agora, mais pormenorizadamente, o que se passa com cada um dos referidos compostos.

Para o etanal e sobretudo para o acetato de etilo, os valores máximos de «concentração na amostra/concentração inicial (vinho)» são nitidamente maiores que os correspondentes aos outros constituintes; por outro lado, a descida dos mesmos verifica-se a graus alcoólicos muito maiores, muito em especial para o acetato de etilo. Para a interpretação destes factos, recorreremos novamente ao trabalho de G. C. WILLIAMS (1962), sobre a influência da concentração de etanol nas volatilidades relativas de diversos constituintes em soluções hidroalcoólicas. No etanal, como dissemos, a volatilidade relativa ao etanol aumenta com a concentração deste, diminuindo portanto no decorrer da destilação; por outro lado, os seus valores situam-se aproximadamente entre 2 e 5, para as concentrações

de etanol nas diferentes misturas em destilação. No caso do acetato de etilo, G. C. WILLIAMS, no trabalho citado, não faz qualquer referência a este éster. Contudo, estudou outros ésteres, apresentando todos eles comportamento semelhante (volatilidades relativas aumentando consideravelmente com a descida da concentração em etanol e com valores muito elevados para as concentrações de etanol consideradas anteriormente). Do que acabámos de referir, podemos prever uma identidade de comportamento do acetato de etilo, o que explicará satisfatoriamente os valores encontrados.

No que respeita aos álcoois analisados, o seu comportamento pode ser igualmente explicado pelas conclusões do referido trabalho de G. C. WILLIAMS. Assim, para as concentrações de etanol consideradas, os valores das volatilidades relativas são muito pequenos e variam muito pouco com as concentrações de etanol. Diversos aspectos ressaltam imediatamente da simples observação dos gráficos correspondentes a esses álcoois: os valores mais baixos dos máximos da relação «concentração na amostra/concentração inicial (vinho)» dos álcoois, relativamente aos outros constituintes, são ainda menores para o caso do metanol; por outro lado, a descida destes valores, ao longo das destilações, sendo mais lenta para os álcoois na sua generalidade, é ainda um facto mais manifesto para o caso do metanol. Segundo G. C. WILLIAMS (1962), as volatilidades relativas ao etanol, para o caso dos álcoois por ele estudados, são relativamente baixas e variam muito pouco com a concentração de etanol, para os valores destas concentrações consideradas no nosso trabalho; além disso, para estas concentrações de etanol, o propanol-1 apresenta uma volatilidade relativa inferior à do metil-2 propanol-1 e à do metil-3 butanol-1, sendo, para fracções molares de etanol menores que 0.05, a volatilidade relativa do metil-2 propanol-1 ligeiramente inferior à do metil-3 butanol-1. Quanto ao metanol, embora o citado trabalho seja omissivo quanto a este constituinte, a simples análise do que se passa com os álcoois primários de cadeia linear (C_2 a C_6), referidos pelo autor, deixa prever como altamente provável, uma volatilidade relativa ao etanol mais baixa ainda que a verificada para o propanol-1, para as concentrações de etanol em causa, muito pouco influenciada por essas concentrações. Todas estas considerações vêm explicar,

em grande medida, os valores encontrados e expressos nos gráficos referidos anteriormente.

Posteriormente a este estudo, foram realizadas, a partir dos mesmos vinhos, destilações laboratoriais reproduzindo os dois sistemas de aquecimento utilizados no destilador «charrier». Os resultados obtidos confirmaram inteiramente todos os aspectos anteriormente focados.

RESUMO

Foi estudada a evolução, ao longo da destilação, de diversos constituintes voláteis das aguardentes tipo «Cognac», nomeadamente: acetato de etilo, etanol, metanol, propanol-1, metil-2 propanol-1, metil-3 butanol-1 e metil-2 butanol-1 (estes dois últimos foram doseados conjuntamente). Neste estudo, foram comparados dois sistemas diferentes de fornecimento de energia calorífica ao vinho a destilar (por fogo e por vapor), com base na composição química dos respectivos destilados. Verificou-se que o emprego de vapor conduziu a destilados mais ricos nos diferentes constituintes analisados, sobretudo para o caso dos mais voláteis, e dum modo mais evidente nas reddestilações. O comportamento desses mesmos constituintes, no decurso das destilações, é explicado, em grande medida, pelas respectivas volatilidades relativas ao etanol.

RÉSUMÉ

Au cours de la distillation, l'évolution de divers constituants volatils des eaux-de-vie de type «Cognac» a été étudiée, notamment: acétate d'éthyle, éthanol, méthanol, propanol-1, méthil-2 propanol-1, méthil-2 butanol-1 et méthil-3 butanol-1 (ces deux derniers ont été dosés ensemble). Dans cet étude, ont été comparés deux systèmes différents de chauffage au vin à distiller (par feu et par vapeur), se basant dans la composition chimique des distillats correspondants. On a vérifié que l'emploi de la vapeur a conduit à des distillats plus riches dans les différents constituants analysés, surtout en ce qui concerne les plus volatils, et encore d'une façon plus nette dans les distillats des «bonnes chauffeuses». L'évolution de ces corps au cours des distillations est spécialement expliquée par leurs respectives volatilités relatives à l'éthanol.

SUMMARY

The evolution of some volatile components in brandies type «Cognac», namely: ethyl acetate, acetaldehyde, methanol, 1-propanol, 2-methyl-1-propanol, 3-methyl-1-butanol and 2-methyl-1-butanol (these two have been dosed together) has been studied, along the distillation. In this study, two different systems of heating given to the wine have been compared (fire and steam), based on the chemical composition of the respective distilled spirit. It was found that steam distillations lead to spirits richer in the different analysed components, specially in what concerns the most volatile ones, and with even more accuracy in second distillations. The behaviour of these components in the course of the distillations is mainly explained by their volatilities relatively to ethanol.

BIBLIOGRAFIA

- GUYMON, J. F.
1949 Composition of Brandy. Investigation of the influence of distillation practices upon the composition of Brandies. *Wines and Vines* 30 (10): 21-24.
1970 Composition of california commercial brandy destillates. *Amér. Journ. Enol. Vitic.* 21 (2): 61-69.
- LAFON, R., LAFON, J. & COULLAUD, P.
1964 Le Cognac. Sa distillation. J.-B. Baillière. Paris.
- WILLIAMS, G. C.
1962 Vapor-liquid equilibria of organic homologues in ethanol-water solutions. *Amér. Journ. Enol. Vitic.* 13 (4): 169-180.

DE VINEA ET VINO PORTUGALLÆ

Abrev.: *Vin. Port. Doc.*

TRABALHOS PUBLICADOS:

VOLUME VI

Série II — ENOLOGIA

- 1 . Garcia, António Sérgio Curvelo e Simões, Ana Maria de Oliveira — Utilização da cromatografia em fase gasosa no estudo dos aromas dos vinhos e das aguardentes.
- 2 . Belchior, António Pedro da Costa e Garcia, António Sérgio Curvelo — Comportamento de alguns constituintes voláteis das aguardentes tipo «cognac» no decurso da destilação.