

QUALIDADE E COMPOSIÇÃO QUÍMICA
DE AGUARDENTES DE BAGAÇO

I — INFLUÊNCIA DOS TEMPOS DE ENSILAGEM
DOS BAGAÇOS

POR

A. PEDRO BELCHIOR (1)

INTRODUÇÃO

O consumo das Aguardentes de bagaço — bagaceiras — tem como principal factor limitante, os seus elevados teores em metanol. Os teores deste álcool, dada a sua toxicidade, tem limites impostos por lei, para bebidas alcoólicas, em vários países (como exemplo, nos E. U. A. para brandies o limite é de 2,76 g/l). Contudo, os teores das bagaceiras portuguesas ultrapassam muito facilmente aqueles limites.

Em face da procura do produto no mercado nacional, considera-se de interesse o estudo da tecnologia que permita, mantendo as características próprias, baixar consideravelmente o teor em metanol.

A ensilagem dos bagaços é prática corrente e indispensável, por não ser possível a destilação imediata dos mesmos após as fermentações; no caso dos bagaços doces, caso dos provenientes de fermentação de «bica aberta», haverá que acondicionar os

(1) Este trabalho teve o valioso contributo de LUIS O. RODRIGUES na sugestão das questões a estudar. Recebeu a colaboração técnica na parte analítica e de destilação de MANUEL M. PIMENTA e de ESTRELA C. P. CARVALHO, ainda do sector de C. F. G. nas pessoas de MARÍLIA VILAS-BOAS, CRISTINA CLÍMACO PEREIRA e ROSA M. BELCHIOR.

Recebido para publicação em 29/6/77.

bagaços por forma a dar-se o tempo necessário à transformação do seu açúcar em álcool.

Assim, o tempo necessário para se dar a fermentação dos bagaços doces nas condições de ensilagem, a influência destas condições nas fermentações e o efeito do tempo de ensilagem na qualidade e composição química das bagaceiras, são assuntos abordados neste trabalho. Numa parte II do mesmo, serão abordados ainda aspectos de tecnologia de destilação, fundamentalmente a comparação entre os alambiques «Déroy» e a «Caldeira Bagaceira».

MATERIAL E MÉTODOS

Utilizaram-se bagaços (brancos e tintos) provenientes da Adega Cooperativa de Dois Portos. Após homogeneização, foram ensilados em silos inox de cerca de 500 kg de capacidade e fechados segundo a técnica usual na região: palha seguida de barro e areia.

No caso dos bagaços «doces», reservou-se sempre um silo para periodicamente ser aberto e determinado o grau alcólico do bagaço. Paralelamente, foi efectuado um ensaio de laboratório em balões de 3 l, a partir do mesmo bagaço, tendo-se procedido ao seu enchimento logo após a saída da prensa ou 6 horas depois. Neste intervalo de tempo o bagaço manteve-se em monte nas condições da Adega. Foi também ensaiado o enchimento dos balões com e sem calcamento do bagaço. Com este ensaio pretendeu-se seguir a fermentação do bagaço (por pesagem diária dos frascos) e a influência do calcamento.

Nos bagaços tintos, provenientes de fermentação de curtimenta, era feita sempre uma primeira destilação no dia da ensilagem (período 0).

Periodicamente, para ambos os tipos de bagaço, era aberto um ou mais silos, conforme as necessidades em bagaço para destilação daquele período e o bagaço era de novo homogeneizado e destilado. Os períodos de ensilagem, não idênticos todos os anos, foram de 15, 30, 45, 60, 70 e 105 dias.

ALAMBIGUES — Foram empregues os dois alambiques existentes no Departamento: «Caldeira Bagaceira», usual no País, composta de 2 vasos cilíndricos aquecidos por entrada de vapor pelo fundo dos vasos, com sistema de passagem de

vapor permitindo que as caudas de um vaso façam o início do aquecimento do outro vaso; e o alambique «Déroy» de caldeira única aquecida a fogo directo, podendo, no utilizado, ser empregue o vapor da distribuição geral.

DESTILAÇÕES — O fornecimento de calor aos dois alambiques foi feito por vapor de gerador. As condições de destilação foram sempre idênticas em cada alambique no respeitante a: quantidades de bagaço, regulação do vapor e débitos de água nas lentilhas e refrigerantes. No alambique «Déroy» separavam-se cabeças e caudas estas não se juntavam ao vaso seguinte. O critério de corte, igual para os dois alambiques, foi o do início do azulamento do destilado cerca de 18.º cartier.

Métodos de análise

ÁLCOOL (% v/v) — Densimetria.

METANOL, METIL-2 PROPANOL-1, METIL-2 BUTANOL-1 + METIL-3 BUTANOL-1 por cromatografia em fase gasosa.

ÉSTERES TOTAIS — Método indicado por AMERIME, M. A., 1967.

ALDEIDOS TOTAIS — Método colorimétrico por reacção com o Reagente de Schiff.

ACIDEZ TOTAL — Por titulação, empregando como indicador o vermelho de fenol.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensilagem de bagaços doces

No gráfico 1 estão expressos os resultados do ensaio de laboratório. Verifica-se que o bagaço colocado imediatamente nos balões, após saída da prensa, manifesta maior dificuldade inicial de fermentação do que o retirado do monte após 6 horas de ter saído da prensa. Enquanto o efeito do calcamento indica uma maior dificuldade de início de fermentação no bagaço recém saído da prensa, o mesmo não acontece com o das 6 horas em monte, acontecendo ainda que aquele apresenta uma perda de peso ligeiramente superior.

Os factos atrás verificados, podem entender-se em virtude da necessidade de oxigénio por parte das leveduras na sua fase de multiplicação, sobressaindo assim a necessidade de curto

Perda de peso em percentagem

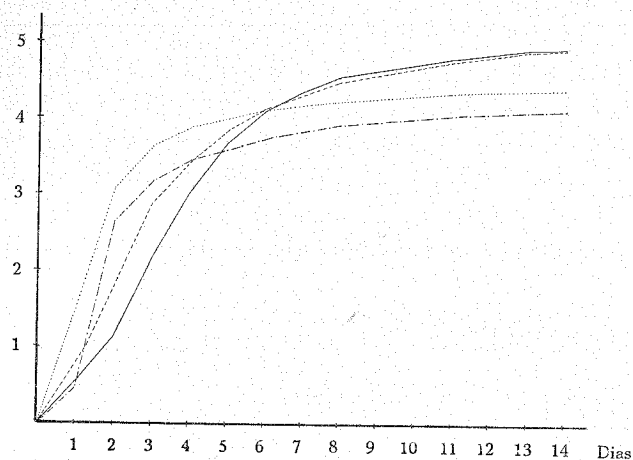


Gráfico I

- Bag. à saída da prensa-calado.
- - - - Bag. à saída da prensa-não-calado.
- Bag. após 6 horas de saída da prensa-calado.
- - - · Bag. após 6 horas de saída da prensa-não-calado.

arejamento que possibilite uma mais fácil fermentação. Isto, tanto mais válido de certo, quanto mais sulfiteadas possam ter sido as massas.

É de notar que a rapidez destas fermentações em laboratório, não corresponde ao que na prática se verifica, conforme consta do Quadro I, pois enquanto no laboratório ao fim de quinze dias as fermentações estavam terminadas, nos silos em

QUADRO I

Teores alcoólicos dos bagaços brancos ensilados

Ano	N.º de dias entre a ensilagem e a determinação				
	9	15	24	34	40
1974	—	1,4°	—	3,3°	3,5°
1975	0,3°	2,7°	3,1°	3,2°	—

que se seguiu a fermentação, só ao fim de um mês, a mês e meio, se pode considerar a mesma terminada.

Tempos de ensilagem

No Quadro II, apresentam-se os teores dos constituintes analisados em bagaços de diferentes anos e com diferentes tempos de ensilagem.

QUADRO II

Teores analíticos de aguardentes destiladas na «caldeira bagaceira» com diferentes tempos de ensilagem

Tipo de Bagaço e Ano	Tempo de Ensilagem	Álcool v/v	Em gr/l de Álcool puro					Aldeídos totais em Etanal	Acidez total em ácido Acético
			Metanol	Metil-2 Propanol-1	Metil-2 Butanol-1 + Metil-3 Butanol-1	Esteres totais em Acetato de etilo			
TINTO	0	62,2	4,95	0,95	2,94	1,41	—	—	
	30	58,5	5,35	0,92	3,77	3,34	—	—	
	60	72,2	6,50	0,95	2,76	3,53	—	—	
	105	73,4	6,20	0,94	2,75	3,60	—	—	
BRANCO	0	59,1	2,03	1,86	3,89	1,06	—	—	
	15	63,1	2,57	1,09	3,07	1,39	—	—	
	30	51,4	2,84	0,90	3,07	2,31	—	—	
	45	56,3	2,97	1,39	3,69	2,45	—	—	
BRANCO	60	57,3	3,09	1,43	4,08	3,51	—	—	
	45	57,1	2,89	0,72	2,34	4,16	—	0,89	
BRANCO	70	55,5	3,10	0,65	2,12	4,99	—	0,65	
	30	57,1	22,61	1,08	2,01	5,69	4,91	1,12	
BRANCO	45	59,2	26,37	1,07	2,05	5,77	4,47	1,18	

Da observação do quadro ressalta o acréscimo que sofrem os teores em metanol e esterres totais com o aumento do tempo de ensilagem. É de referir em particular, os elevados teores em metanol das aguardentes de bagaços brancos do ano de 1975, o que reafirma a grande responsabilidade que o ano terá nesses teores. Neste caso, uma diferença de 15 dias promoveu um aumento de cerca de 16 % do teor em metanol.

A formação do metanol terá origens na desmetoxilação dos ácidos pectínicos constituintes das cadeias das pectinas, reacção onde a pectina metil esterase actua como catalizador. Durante o período de ensilagem tem aquela enzima substracto e tempo que podem justificar aqueles aumentos. Porém, não será de excluir outros processos biológicos que possam igualmente ser responsáveis.

O aumento dos esterres totais é notável, em particular no caso das aguardentes de bagaços tintos, indicando ser o bagaço meio propício a esterificação.

Os outros constituintes, entre os quais ressalta a maior importância dos álcoois superiores, não sofrem com a ensilagem alteração de apreço, verificando-se mesmo uma certa estabilidade dos seus teores ao longo do tempo.

Quanto à prova organoléptica, de aguardentes com diferentes tempos de ensilagem, apresenta-se no Quadro III a apreciação geral atribuída às amostras provadas.

QUADRO III

Apreciação geral da prova organoléptica de algumas aguardentes em estudo

Tipo de Bagaço e Ano	Tempo de Ensilagem	Apreciação geral
TINTO	0	Regular +
	30	Regular
	60	Regular —
	105	Sofrível —
1973	0	Regular
	15	Regular +
	45	Regular +++
1974	60	Regular —
	45	Regular
BRANCO	70	Regular —
	30	Regular ++
1975	45	Regular

Aqui também se verifica que o tempo de ensilagem deverá ser o menor possível, embora as aguardentes do ano de 1973 tenham melhorado de qualidade até aos 45 dias de ensilagem do bagaço, piorando somente a partir daí.

CONCLUSÕES

O tempo de ensilagem, que neste ensaio foi no máximo de três meses e meio, aumenta o teor em metanol e esterres totais.

Nos bagaços — «doces» — é necessário atender ao tempo de fermentação, que foi de cerca de um mês nas condições deste ensaio, bem como às condições que possam influir naquela fermentação, entre as quais a necessidade de oxigenação e os teores de SO₂ utilizados.

As características organolépticas bem como as características químicas, indicam que a partir de um mês e meio de ensilagem a qualidade das aguardentes produzidas entra em nítido declínio.

RESUMO

Utilizando bagaços de uvas tintas e brancas, estando o destas para fermentar, verificou-se a influência dos tempos de ensilagem na qualidade e composição química das aguardentes bagaceiras resultantes. Constatou-se aumento dos teores em metanol e esterres totais, durante aquele tempo que foi no máximo de três meses e meio.

As características organolépticas, juntamente com as características químicas indicam que a partir do mês e meio de ensilagem a qualidade das aguardentes entra em nítido declínio.

Foi seguida a fermentação dos bagaços doces, devendo atender-se ao tempo necessário para que a mesma se complete. Nestes ensaios o tempo necessário foi de um mês.

Indicam os mesmos que também se deverá atender à necessidade de oxigenação destes bagaços, entre a saída das prensas e a ensilagem, por forma a facilitar maior rapidez de fermentação.

RÉSUMÉ

Utilisant des marcs de raisins rouges et blancs, étant les marcs des dernières non fermentés, on a vérifié l'influence des temps d'ensilage dans la qualité et composition chimique des eaux-de-vie de marc qui en résultent. On a constaté d'augmentation dans les teneurs en Méthanol et en esters pendant de

temp qui a été dans le maximum de trois mois et demi. Les caractéristiques organoleptiques et chimiques indiquent qu'a partir d'un mois et demi d'ensilage la qualité des eaux-de-vies entrent en franc déclin.

On a suivie la fermentation des marcs douces, et on a vérifié qu'il était nécessaire de faire attention au temps indispensable pour la fermentation totale.

Dans ces essais le temps suffisante a été d'un mois. Les mêmes essais indiquent qu'on ne doit pas négliger l'oxigénation de ces marcs, entre la sortie des préssoirs et l'ensilage, pour faciliter une fermentation plus rapide.

SUMMARY

Using pomaces of red and White grapes and, not being these grapes fermented, we have verified the influence of conservation marc's periods in the quality and chemical composition of pomace brandies. It has been observed an increase in the quantities of methyl alcohol and total esters during the maximum time of three and half months.

The tastings together with chemicals, show that starting from one and a half month of conservation marc the quality of brandies decreases progressively.

The sweet pomaces' fermentation has been followed owing to attend the necessary time for its fulfilment. For these assays one month has been required. It has been pointed out we should take into consideration the necessity of aeration in these pomaces immediately between the coming out of press and the conservation marc in order to facilitate greater speed in fermentation.

QUALIDADE E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE AGUARDENTES DE BAGAÇO

II — INFLUÊNCIA DOS ALAMBIQUES DE DESTILAÇÃO: «DÉROY» E «CALDEIRA BAGACEIRA».

POR

A. PEDRO BELCHIOR (1)

INTRODUÇÃO

O alambique normalmente usado nas destilações de bagaços é a «Caldeira Bagaceira», no entanto, ainda se encontram os velhos alambiques «Déroy» de fogo directo. O estudo da influência dos dois sistemas, bem como o estudo da influência dos repasses sucessivos da «Caldeira Bagaceira», na qualidade e composição química das bagaceiras são assuntos tratados nesta II parte. Para abordar este último aspecto foi estudado o comportamento de constituintes voláteis ao longo da destilação na «Caldeira Bagaceira», tendo incidido sobre o Metanol, Metil-2 Propanol-1, Metil-2 Butanol-1 + Metil-3 Butanol-1, Acetato de Etilo, Esteres totais e Acidez Total.

O sistema de destilação bastante diferente destes dois alambiques é manifesto, atendendo-se às suas características (Parte I deste trabalho). Assim, enquanto o sistema «Déroy» permite separação de cabeças e caudas, o mesmo não acontece na «Caldeira Bagaceira» pois embora se separem, as mesmas irão influir necessariamente nos vasos seguintes. Além disto, a «Caldeira Bagaceira» não permite uma destilação tão cuidada como é possível no alambique «Déroy».

(1) Este trabalho teve o valioso contributo de LUÍS O. RODRIGUES na sugestão das questões a estudar. Recebeu a colaboração técnica na parte analítica e de destilação de MANUEL M. PIMENTA e de ESTRELA C. P. CARVALHO, ainda do sector de C. F. G. nas pessoas de MARÍLIA VILAS-BOAS, CRISTINA CLÍMACO PEREIRA e ROSA M. BELCHIOR.

As comparações feitas entre os dois sistemas são com base em destilações de bagaços idêntico, portanto devidamente homogeneizado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comportamento de constituintes ao longo da destilação

As Figuras 1 a 6 apresentam as curvas de destilação até ao momento do corte, dos constituintes ou grupos de constituintes estudados.

A determinação da acidez total e dos esteres totais só foi possível num dos dois ensaios realizados.

As curvas referentes aos álcoois, ao Acetato de Etilo e ao Etanol; são semelhantes às obtidas no caso da destilação de vinhos (A. P. BELCHIOR e A. S. GARCIA, 1971). Apesar da semelhança, não se podem generalizar as explicações dadas naquele trabalho, por não se dever cingi-las à influência do grau alcoólico nas volatilidades relativas ao Etanol dos constituintes analisados, uma vez que, no caso presente, o produto a destilar é bastante diferente, — com suporte sólido agora e líquido no caso dos vinhos — além de o sistema de aquecimento e o número de repetições serem também substancialmente diversas.

A Figura 2, referente ao Metanol, manifesta claramente uma certa tendência para a não definição concreta de um máximo, verificando-se na altura do corte, teores ainda relativamente elevados deste constituinte; teores estes que irão contribuir, decerto, para aumentar o teor global de Metanol do vaso seguinte. Este facto, também se poderá verificar no caso dos álcoois superiores, Metil-2 Butanol-1 + Metil-3 Butanol-1. Contudo, no caso do Metanol verifica-se efectivamente tendência para aumentar, de acordo com o trabalho contínuo da «Caldeira Bagaceira», conforme se pode verificar pelos valores do Quadro I, o que não acontece nos outros casos.

A Figura 5, referente ao Acetato de Etilo e aos Esteres Totais, merece atenção quanto ao facto de que se o Acetato de Etilo se encontra em nítida descida desde o início da destilação, com os Esteres Totais o mesmo não acontece, verificando-se mesmo a partir do grau de cerca de 74° uma subida

do teor destes últimos. Este facto é explicável admitindo-se que a partir desse momento o abaixamento da riqueza do meio em Etanol e o simultâneo aumento de temperatura, podem fazer

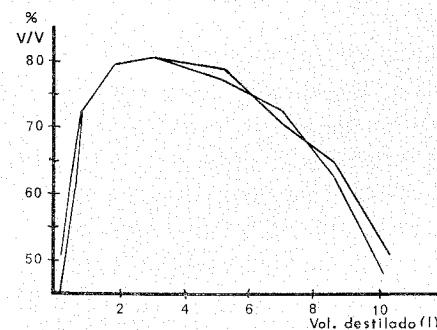


Fig. 1 Etanol

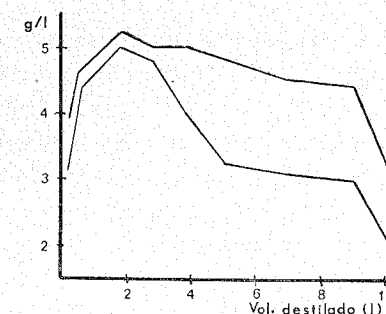


Fig. 2 Metanol

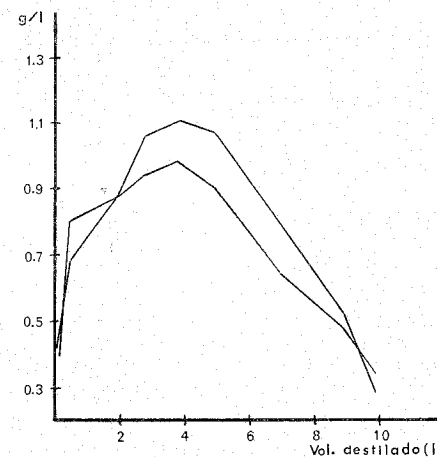


Fig. 3 Metil-2 Propanol-1

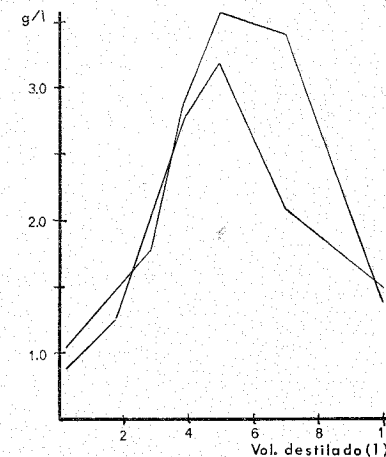


Fig. 4 Metil-2 Butanol-1
Metil-3 Butanol-1

aumentar as volatilidades relativas de esteres de ácidos gordos existentes, ou em formação durante a destilação. Serão estes porém, provavelmente responsáveis pelo azulamento e turvação das aguardentes abaixo de cerca de 48° de álcool (% V/V), em virtude de insolubilização, pelo empobrecimento do meio em Etanol.

A acidez total, cuja curva está expressa na Figura 6, apresenta um mínimo que deverá separar a parte da acidez refe-

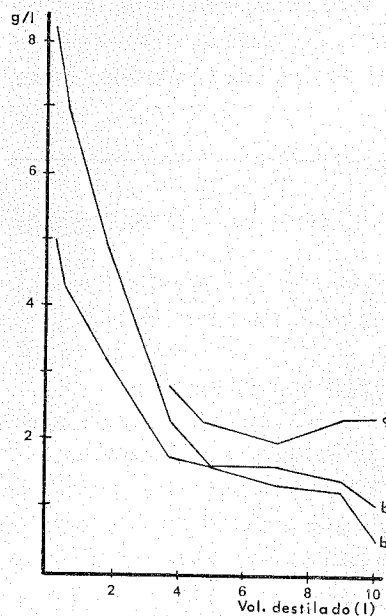


Fig. 5 a) Esteres totais
b) Acetato de Etilo

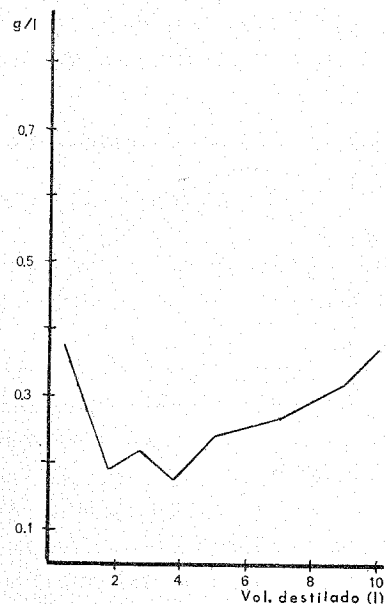


Fig. 6 Acidez total

QUADRO I

Teores de Metanol em g/l A. P.

Bagaço	Período	Vaso 1	Vaso 2	Vaso 3	Vaso 4	Vaso 5	Vaso 6
TINTO — 1972	0	2,03	2,27	2,56	—	—	—
	15	2,57	2,77	—	—	—	—
	30	2,84	3,11	—	—	—	—
	45	2,97	3,14	3,32	—	—	—
	60	3,09	3,23	3,55	3,71	3,65	3,60
BRANCO — 1974	45	2,88	3,34	—	—	—	—
	70	3,20	3,13	—	—	—	—
BRANCO — 1975	30	13,24	27,48	—	—	—	—
	45	11,90	24,76	30,29	27,53	—	—

rente a acidez volátil, da acidez resultante de ácidos de cadeia carbonada de maiores dimensões.

Influência do sistema de destilação

A comparação entre os teores dos diferentes constituintes, das aguardentes destiladas pelos dois alambiques empregues neste trabalho e expressos no Quadro II, permitem verificar o não existirem diferenças significativas no aspecto analítico.

No aspecto organoléptico, e reportando-nos ao Quadro III, as diferenças entre os dois sistemas é manifesta, com aumento significativo da qualidade das aguardentes destiladas no alambique «Déroy», o que em ligação com o ligeiramente menor teor de constituintes, como o Metanol, só reforça a melhor qualidade que o uso deste alambique promove.

QUADRO II

Teores de diferentes constituintes de aguardentes obtidas pela «Caldeira Bagaceira» — B e alambique «Déroy» — D

Aguardentes de:	Sistema de destilação	Em gr/l de Álcool puro					
		Metanol	Metil-2 Propanol-1	Metil-2 Butanol-1 + Metil-3 Butanol-1	Esteres totais em Acetato de etilo	Adeidos totais em Etanol	Acidez total em ácido Acético
BAGAÇO TINTO — 1972 — ENSILAGEM 45 dias	B	3,14	1,38	3,65	2,30	—	—
	D	3,00	1,15	3,60	2,50	—	—
BAGAÇO TINTO — 1972 — ENSILAGEM 60 dias	B	3,35	1,50	3,95	3,32	—	—
	D	3,20	1,45	4,00	2,75	—	—
BAGAÇO BRANCO — 1974 — ENSILAGEM 45 dias	B	2,89	0,72	2,34	4,16	1,00	0,98
	D	2,87	0,71	2,52	3,65	1,30	0,64
BAGAÇO BRANCO — 1974 — ENSILAGEM 70 dias	B	3,10	0,65	2,12	4,99	0,88	0,65
	D	2,95	0,63	2,25	4,62	1,85	0,54

QUADRO III

Apreciação geral da Prova Organoléptica de Aguardentes em Ensaio

Sistema de destilação	Aguardentes de bagaços tintos			Aguardentes de bagaços brancos	
	1973 Ensilagem de 15 dias	1973 Ensilagem de 45 dias	1973 Ensilagem de 60 dias	1974 Ensilagem de 45 dias	1974 Ensilagem de 70 dias
BAGACEIRA	Regular +	Regular +++	Regular	Regular	Regular —
DÉROY	Bcm —	Bom	Regular ++	Regular +++	Regular ++

CONCLUSÕES

O sistema de repasses sucessivos da «Caldeira Bagaceira», promove um certo aumento dos teores em Metanol.

O alambique «Déroy» em comparação com a «Caldeira Bagaceira», manifesta características para a obtenção de aguardentes de melhor qualidade.

RESUMO

Nesta parte II do presente trabalho, foi verificado que a utilização do alambique usual, «Caldeira Bagaceira» de dois vasos, com passagem das caudas ao vaso seguinte, para início do seu aquecimento, promove também aumento dos teores em Metanol das aguardentes.

Foi feita a comparação entre as aguardentes obtidas com este alambique e as obtidas utilizando um alambique «Déroy», a partir dos mesmos bagaços, o que permitiu verificar que as de melhor qualidade são as destiladas neste último.

RÉSUMÉ

Dans cette partie II de ce travail, a été vérifié que l'utilisation du alambique usuel dans le pays, «Caldeira Bagaceira» de deux chaudières cylindriques et verticaux avec passage des queues dans la chaudière suivant pour le commencement de son chauff, produit aussi une certaine augmentation des teneurs en methanol dans les eaux-de-vie de marc.

Il a été faite la comparaison entre les eaux-de-vies obtenues avec cet alambique et les obtenues utilisant un alambique «Déroy», avec les mêmes marcs, ce qui a permis de vérifier que ce dernier donne des eaux-de-vies de meilleur qualité.

SUMMARY

We have verified, in the 2nd part of this research, the use of common still «Caldeira Bagaceira» containing two pots and having a passage from the tails to the following pot to begin with its heating. This, contributes to a certain increase of quantities in brandies' methyl alcohol.

Using the same pomaces and comparing the obtained brandies either from the above mentioned still and Déroy's we arrive of the conclusion that, the better quality obtained is the latter.

BIBLIOGRAFIA

- AMERINE, M. A., BERG, H. W. and CRUICKSHANK, W. V.
1967 The Technology of Wine Making. The Avi Publishing company JNC 2.^a Ed. West Port. Connecticut.
- BELCHIOR, A. P. e GARCIA, A. S.
1971 Comportamento de alguns constituintes voláteis das Aguardentes tipo «Cognac» no decurso da destilação. *Vin Port. Doc.* Vol. 6, Série II, n.º 2: 1-14.
- SILVA, L. G. SANTOS
1950 Aguardentes Bagaceiras da Região dos Vinhos Verdes. «Rel. final do curso de Eng.º Agrónomo — ISA — Lisboa.
- USSEGLIO TOMASSET, L.
1970 Studio Chimico-Analitico e Gascromatografico della Grappa Piemontese. *Ann. Inst. Sperim. Enol. Asti.* Vol. I. Public. 1.

TRABALHOS PUBLICADOS:

VOLUME VII

Série II — ENOLOGIA

- 1 . *Pato, Manuel Augusto da Silva, António Eugénio Mendonça e João Eduardo Viegas Fernandes* — Determinação da quantidade de bitartarato de potássio existente nos mostos e nos vinhos que não precipita a uma dada temperatura.
- 2 . *San Romão, M. V.* — Estudo do teor em aminoácidos das castas principais da região do oeste (Alicante Branco, Vital, Fernão Pires, Santarém e Tinta Miúda).
- 3 . *San Romão, M. V.* — Avaliação da evolução dos aminoácidos ao longo da fermentação do mosto.
- 4 . *Belchior, A. Pedro* — Qualidade e composição química de aguardentes de bagaço. I — Influência dos tempos de ensilagem dos bagaços. II — Influência dos alambiques de destilação: «Déroy» e «Caldeira Bagaceira».