

Caraterização dos ésteres etílicos de ácidos gordos nas aguardentes destinadas à elaboração do vinho do Porto e Moscatel do Douro

Resumo

As aguardentes utilizadas na elaboração do vinho do Porto e Moscatel do Douro certificadas pelo Instituto dos Vinhos do Douro e Porto, I.P. (IVDP) são submetidas a um controlo analítico e análise sensorial no Laboratório e Câmara de Provadores do IVDP.

Foram analisados alguns ésteres etílicos dos ácidos butírico (C₄), capróico (C₆), caprílico (C₈), cáprico (C₁₀) e láurico (C₁₂), designados por butirato de etilo, caproato de etilo, caprilato de etilo, caprato de etilo e laurato de etilo.

A metodologia analítica utilizada para a determinação destes parâmetros foi a cromatografia gasosa com deteção por ionização de chama numa coluna de elevada polaridade.

Introdução

Pretende-se caracterizar os ésteres etílicos de ácidos gordos relativamente à predominância das suas concentrações e estabelecer a razão entre alguns destes parâmetros. Será ainda complementada esta informação com a comparação destes dados com a bibliografia encontrada sobre a perceção olfativa destes compostos.

Resultados

Os resultados obtidos e tratados provem de todos os processos de registo de aguardente que deram entrada no IVDP, entre 2007 e 2019. Foram analisadas 817 aguardentes para os parâmetros butirato de etilo, caproato de etilo, caprilato de etilo, caprato de etilo e laurato de etilo.

Na tabela 1 e figura 1 apresentam-se os dados e um histograma de frequência dos valores de butirato de etilo em aguardente de 2007 a 2019.

Tabela 1 - Dados de concentração em mg/L e frequências para o butirato de etilo de 2007 a 2019

Butirato de etilo		
Concentração (mg/L)	Frequência	Frequência%
0	109	13,3
5	640	78,3
10	37	4,5
15	2	0,2
20	0	0,0
25	6	0,7
30	2	0,2
35	6	0,7
40	4	0,5
45	3	0,4
50	8	1,0
Mais	0	0,0

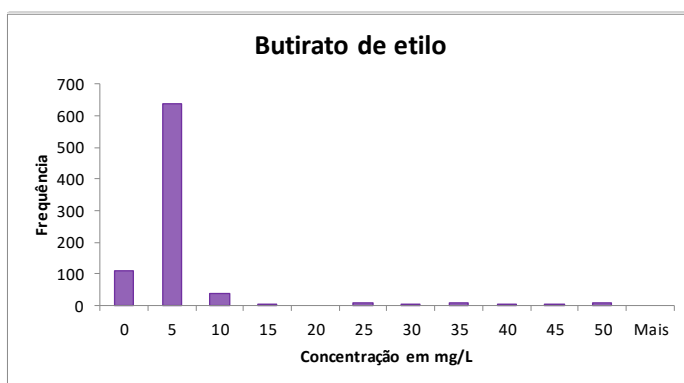


Figura 1- Gráfico representativo de histograma de frequências de butirato de etilo em aguardentes

De acordo com o gráfico anterior podemos constatar que 91,6% dos valores de butirato de etilo são inferiores a 5 mg/L.

Na tabela 2 e figura 2 apresentam-se os dados e um histograma de frequência dos valores de caproato de etilo em aguardente de 2007 a 2019.

Tabela 2 - Dados de concentração em mg/L e frequências para o caproato de etilo de 2007 a 2019

Caproato de etilo		
Concentração (mg/L)	Frequência	Frequência%
0	29	3,5
2	181	22,2
4	394	48,2
6	133	16,3
8	53	6,5
10	18	2,2
12	7	0,9
14	2	0,2
16	0	0,0
18	0	0,0
20	0	0,0
Mais	0	0,0

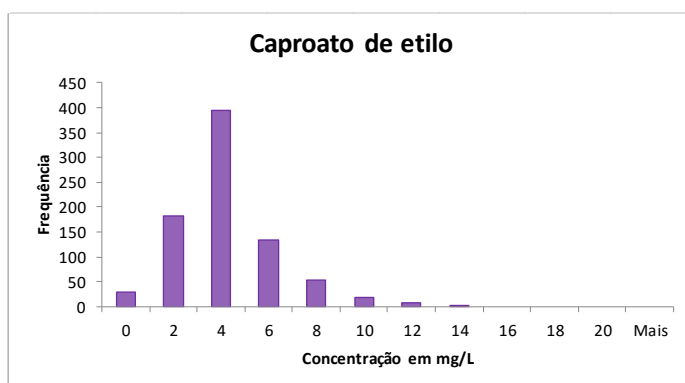


Figura 2- Gráfico representativo de histograma de frequências de caproato de etilo em aguardentes

O caproato de etilo apresenta maioritariamente concentrações entre 2 e 4 mg/L, cerca de 90% da população é inferior a 8 mg/L.

Na tabela 3 e figura 3 apresentam-se os dados e um histograma de frequência dos valores de caprilato de etilo em aguardente de 2007 a 2019.

Tabela 3 - Dados de concentração em mg/L e frequências para o caprilato de etilo de 2007 a 2019

Caprilato de etilo		
Concentração (mg/L)	Frequência	Frequência%
0	0	0,0
5	141	17,3
10	202	24,7
15	116	14,2
20	129	15,8
25	107	13,1
30	83	10,2
35	27	3,3
40	8	1,0
45	2	0,2
50	2	0,2
Mais	0	0,0

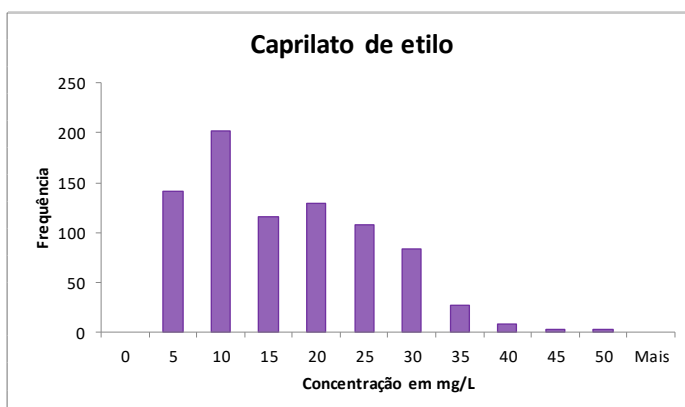


Figura 3 - Gráfico representativo de histograma de frequências de caprilato de etilo em aguardentes

O caprilato de etilo apresenta uma grande dispersão de concentrações de 5 a 30 mg/L.

Na tabela 4 e figura 4 apresentam-se os dados e um histograma de frequência dos valores de caprato de etilo em aguardente de 2007 a 2019.

Tabela 4 - Dados de concentração em mg/L e frequências para o caprato de etilo de 2007 a 2019

Caprato de etilo		
Concentração (mg/L)	Frequência	Frequência%
0	0	0,0
5	229	28,0
10	103	12,6
15	96	11,8
20	129	15,8
25	100	12,2
30	76	9,3
35	24	2,9
40	27	3,3
45	21	2,6
50	6	0,7
55	2	0,2
60	2	0,2
65	2	0,2
Mais	0	0,0

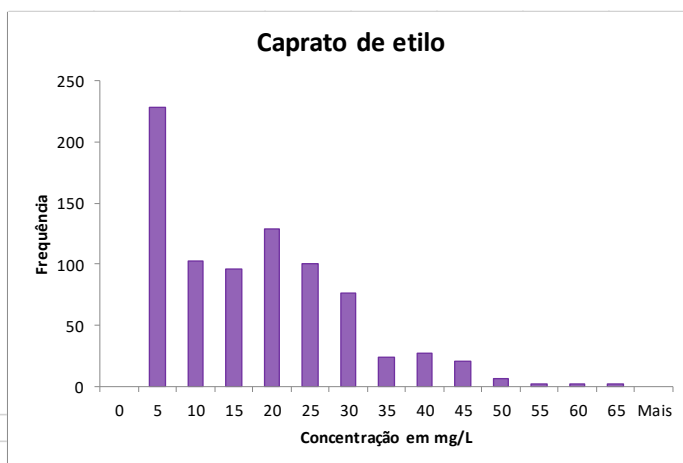


Figura 4 - Gráfico representativo de histograma de frequências de caprato de etilo em aguardentes

O caprato de etilo apresenta uma grande dispersão de frequências para concentrações inferiores a 30 mg/L.

Na tabela 5 e figura 5 apresentam-se os dados e um histograma de frequência dos valores de laurato de etilo.

Tabela 5 - Dados de concentração em mg/L e frequências para o laurato de etilo de 2007 a 2019

Laurato de etilo		
Concentração (mg/L)	Frequência	Frequência%
0	14	1,7
2	334	40,9
4	169	20,7
6	111	13,6
8	113	13,8
10	47	5,8
12	16	2,0
14	7	0,9
16	5	0,6
18	1	0,1
20	0	0,0
Mais	0	0,0

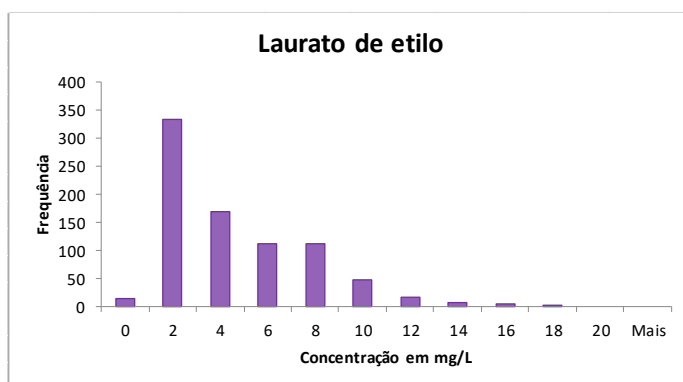


Figura 5 - Gráfico representativo de histograma de frequências de laurato de etilo em aguardentes

O laurato de etilo apresenta cerca de 91% da população abaixo de 10 mg/L.

Numa tentativa de encontrar uma correlação entre os diferentes ésteres apresentam-se nas tabelas 6, 7 e 8 as razões entre caprilato de etilo/caproato de etilo, caprilato de etilo/caprato de etilo, caprato de etilo/laurato de etilo, respetivamente e os gráficos correspondentes.

Tabela 6 - Dados de frequências para a razão caprilato de etilo e caproato de etilo de 2007 a 2019

Razão Caprilato de etilo/caproato de etilo		
Bloco	Frequência	Frequência%
0	0	0,0
2	154	19,5
4	276	35,0
6	157	19,9
8	81	10,3
10	49	6,2
12	31	3,9
14	15	1,9
16	9	1,1
18	9	1,1
20	1	0,1
Mais	6	0,8

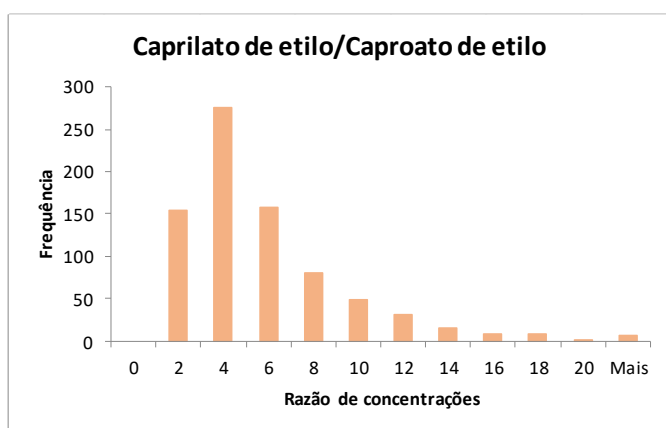


Figura 6 - Gráfico representativo de histograma de frequências da razão caprilato de etilo e caproato de etilo em aguardentes

Tabela 7- Dados de frequências para a razão caprilato de etilo e caprato de etilo de 2007 a 2019

Razão Caprilato de etilo/caprato de etilo		
Bloco	Frequência	Frequência%
0	0	0,0
0,5	54	6,7
1	312	38,7
1,5	266	33,0
2	82	10,2
2,5	49	6,1
3	11	1,4
3,5	0	0,0
5	8	1,0
10	12	1,5
15	12	1,5
Mais	0	0,0

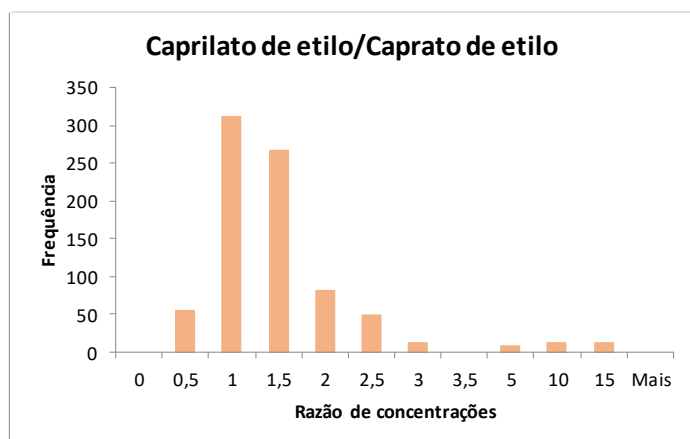


Figura 7 - Gráfico representativo de histograma de frequências da razão caprilato de etilo e caprato de etilo em aguardentes

Tabela 8- Dados de frequências para a razão caprato de etilo e laurato de etilo de 2007 a 2019

Razão Caprato de etilo/Laurato de etilo		
Bloco	Frequência	Frequência%
0	0	0,0
5	596	74,2
10	139	17,3
15	32	4,0
20	5	0,6
25	13	1,6
30	6	0,7
35	4	0,5
40	2	0,2
45	3	0,4
50	1	0,1
55	0	0,0
Mais	2	0,2

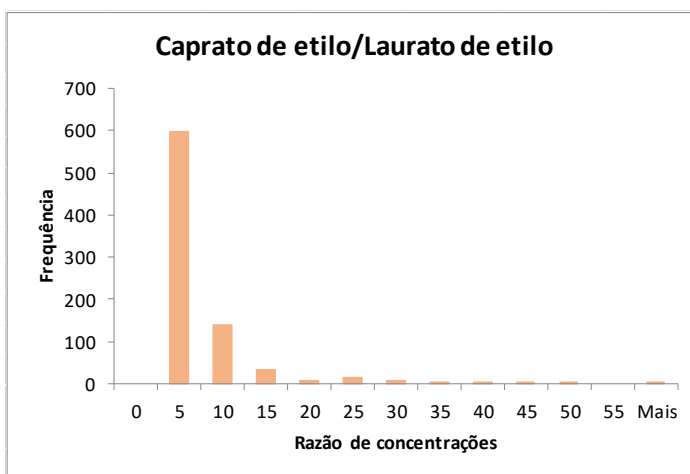


Figura 8 - Gráfico representativo de histograma de frequências da razão caprato de etilo e laurato de etilo em aguardentes

Conclusões

Os teores de butirato de etilo encontrados distribuem-se maioritariamente até 5 mg/L (91,6% da população global). Os valores de caproato de etilo situam-se maioritariamente entre 2 e 4 mg/L, cerca de 90% da população é inferior a 8 mg/L. Os teores de caprilato de etilo apresentam uma grande dispersão, as suas concentrações variam entre 5 e 30 mg/L. As concentrações de caprato de etilo também apresentam uma grande dispersão entre 5 e 30 mg/L. O laurato de etilo apresenta cerca de 91% da população abaixo de 10 mg/L.

Estabelecendo razões entre alguns dos ésteres fica evidente no gráfico da figura 6 que 35% da população “caprilato de etilo/caproato de etilo” (éster C₈/éster C₆) se situa entre 2 e 4. Seguem-se dois grupos com cerca de 20% de prevalência entre 0 e 2 e entre 4 e 6. Ou seja cerca de 75% da população é inferior a 6.

Relativamente à razão “caprilato de etilo/caprato de etilo” (éster C₈/éster C₁₀) cerca 82% da população situa-se entre 0,5 e 1,5. Apenas 10% da população encontra-se entre 1,5 e 2.

A razão “caprato de etilo/laurato de etilo” (éster C₁₀/éster C₁₂) apresenta 74% da população entre 0 e 5 e 17% da população entre 5 e 10.

Os limiares de perceção olfativas, em µg/L, para os ésteres analisados são os seguintes: 20 para o butirato de etilo, 14 para o caproato de etilo, 600 para o caprilato de etilo, 200 para o caprato de etilo (não encontrei referências para o laurato de etilo). Os *Odor Activity Values* (OAV) superiores a 1 são considerados aqueles que têm um contributo mais elevado para o aroma final. O valor de OAV é de 7,95 para o butirato de etilo, 40,68 para o caproato de etilo, 1,04 para o caprilato de etilo e 1,37 para o caprato de etilo. Os descritores olfativos destes componentes são: morango para o butirato de etilo, maçã/banana para o caproato de etilo, ananás/pera para o caprilato de etilo, uva para o caprato de etilo. Esta informação varia um pouco segundo a fonte bibliográfica, mas é consensual a relevância do caproato de etilo no aroma final de um produto.

Podemos considerar que destes compostos aqueles que poderão contribuir de forma mais intensa para o aroma final das aguardentes são o butirato de etilo e caproato de etilo, em particular este último, com o limiar de perceção mais baixo e o valor de OAV significativamente mais elevado. Não são, no entanto, estes os componentes de concentração mais elevada.

De referir que os estudos de perceção olfativa foram realizados em soluções a cerca de 10% de álcool ou em vinho sintético e que o título alcoométrico bruto das aguardentes é cerca 77% em volume e a sua matriz é bastante complexa.

Referências

M. González Álvarez et al., 2011 “Relation between *Godello* white wine sensory properties and its aromatic fingerprinting obtained by GC-MS”, *Food Chemistry* 129 (2011) 890-898.