

Aguardentes e metanol: boas práticas de fabrico

O Pólo de Dois Portos, atualmente pertencendo ao INIAV, I.P. – Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária, tem realizado há várias décadas trabalhos de investigação e desenvolvimento sobre aguardentes de origem vírica. Os resultados obtidos, no domínio das aguardentes vínicas conduziram à criação da região demarcada da Lourinhã em 1992, cujo estatuto foi aprovado em 1994 (Dec.-Lei n.º 323/94)⁽¹⁾. Nos últimos anos, o INIAV tem colaborado com outras instituições, designadamente o Instituto Politécnico de Castelo Branco (IPCB) e o Instituto Politécnico de Coimbra (IPC), no estudo de outras aguardentes, nomeadamente aguardentes de medronho, aguardentes de mel e aguardentes com zimbro. Pretende-se, neste artigo, sistematizar algum do conhecimento adquirido no que respeita aos teores de metanol nos diferentes tipos de aguardente, em resultado de vários trabalhos de investigação.

Ilda Caldeira . Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária;
Mediterranean Institute of Agriculture, Environment and Development,
Universidade de Évora



Ofélia Anjos . Instituto Politécnico de Castelo Branco; Centro de Estudos Florestais, Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa; Centro de Biotecnologia de Plantas da Beira Interior



Goreti Botelho . Centro de Estudos de Recursos Naturais, Ambiente e Sociedade, Instituto Politécnico de Coimbra, Escola Superior Agrária de Coimbra



Aguardentes

– o que são e como se produzem?

As aguardentes são, por definição, bebidas espirituosas obtidas a partir da destilação de um fermentado de diferentes partes de plantas, existindo aguardentes muito diferentes, desde as aguardentes de cereais até às aguardentes de topinambo (*Helianthus tuberosus* L.). O regulamento da União Europeia n.º 787⁽²⁾ de 2019 estabelece as definições e as especificações legais que devem cumprir as várias aguardentes.

De um modo simplificado, as três principais etapas para a obtenção de uma aguardente são a seleção e colheita da matéria-prima, a fermentação alcoólica e a destilação do fermentado. Na figura 1 apresentam-se, de forma esquemática, vários tipos de aguardente produzidos em Portugal: aguardente de medronho (*Arbutus unedo* L.), aguardente vírica, aguardente bagaceira, aguardente de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.) ou rum da Madeira e aguardente de mel. Como se pode observar, o processo de produção é muito semelhante, embora no caso das

⁽¹⁾ Decreto-Lei nº 323/94, 1994. Estatuto da Região Demarcada das Aguardentes Vínicas da Lourinhã. Diário da República-I Serie-A, 29 de dezembro de 1994, 7486-7489.

⁽²⁾ Regulamento (UE) 2019/787 do Parlamento Europeu e do conselho de 17 de abril de 2019 relativo à definição, designação, apresentação e rotulagem das bebidas espirituosas, à utilização das denominações das bebidas espirituosas na apresentação e rotulagem de outros géneros alimentícios e à proteção das indicações geográficas das bebidas espirituosas, à utilização de álcool etílico e de destilados de origem agrícola na produção de bebidas alcoólicas, e que revoga o Regulamento (CE) nº 110/2008. Jornal Oficial da União Europeia, L130, 1-53.

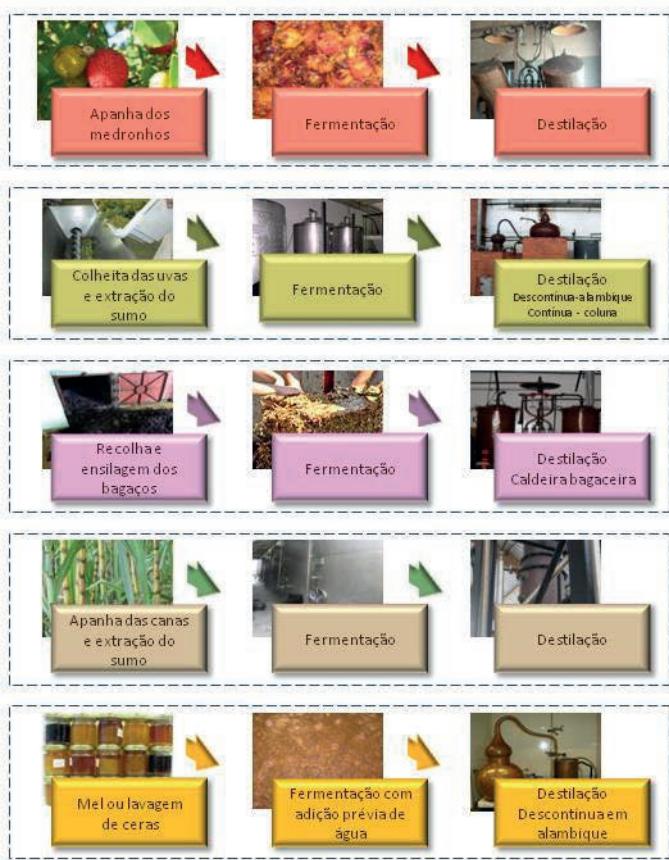


Figura 1 – Representação esquemática simplificada do processo de produção de cinco tipos de aguardente em Portugal: aguardente de medronho, aguardente vírica, aguardente bagaceira, rum da Madeira e aguardente de mel

uvas e da cana-de-açúcar se proceda à extração prévia do líquido, pelo que a fermentação decorre em meio líquido, enquanto no caso do medronho e dos bagaços de uvas brancas a fermentação decorre em meio semi-sólido. No caso do mel, e devido ao elevado teor de açúcar que este apresenta naturalmente (entre 60 e 80%), é necessária a adição prévia de água para que a fermentação ocorra. A fermentação pode variar de alguns dias a várias semanas, dependendo fundamentalmente das condições de temperatura, arejamento e estirpe de leveduras utilizada. Após a destilação, e no caso das aguardentes vínicas, é muito frequente a colocação do destilado em vasilhas de madeira, processo que se designa por envelhecimento ou maturação (termo mais usado na literatura científica de origem inglesa), o qual pode demorar vários anos e que tem uma influência muito significativa nas características físico-químicas e sensoriais da bebida obtida.

A produção das aguardentes em Portugal esteve sempre ligada ao mundo rural, com práticas culturais que, embora empíricas, contribuíam para a biodiversidade dos ecossistemas (Estabrook, 1994). Uma dessas aguardentes, não apresentada na figura 1, é a aguardente com zimbro, uma bebida tradicional, produzida na Serra da Estrela, que resulta de um processo de maceração de bagas de zimbro com aguardente bagaceira, aguardente vírica ou aguardente de medronho (Anjos *et al.*, 2013).

Composição de aguardentes

À saída do alambique, os destilados obtidos a partir das diferentes matérias-primas são maioritariamente constituídos por álcool (etanol) e água. Para além destes dois constituintes, os destilados apresentam na sua composição largas dezenas de compostos voláteis, cuja concentração pode variar entre 0,5 e 5 mg/L (maioritários) ou apresentar valores inferiores (minoritários). A composição volátil dos destilados será um reflexo da matéria-prima utilizada, das condições tecnológicas verificadas durante a fermentação alcoólica e da técnica de destilação, sendo estes compostos que permitem a diferenciação dos diferentes produtos e o controlo da sua qualidade.

No quadro 1 apresenta-se, a título de exemplo, os teores máximos e mínimos de diversos compostos voláteis, quantificados em diferentes tipos de aguardentes. Os compostos apresentados incluem vários álcoois que resultam do metabolismo das leveduras, durante o processo de fermentação, nomeadamente o 2-butanol, 1-propanol, 2-metil-1-propanol, 2-propeno-1-ol, 1-butanol e os álcoois isoamílicos. Incluem também um éster e um aldeído, respetivamente o acetato de etilo, com aroma característico a verniz, e o acetaldeído, com aroma a oxidado ou maçã verde, que se formam também durante a fermentação.

No caso do acetaldeído, o seu teor poderá aumentar devido a processos de oxidação, que poderão ocorrer quando se mantém o fermentado ou destilado em contacto com o ar. Para além destes com-

QUADRO 1 – COMPOSIÇÃO VOLÁTIL DE DIFERENTES AGUARDENTES ANALISADAS EM DIVERSOS TRABALHOS DE INVESTIGAÇÃO

Compostos voláteis (mg/L A.P.)	Aguardente vínicola ⁽¹⁾		Aguardente bagaceira ⁽¹⁾		Aguardente de medronho ⁽²⁾		Aguardente de mel ⁽³⁾		Aguardente com zimbro ⁽⁴⁾	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Etanal	22,9	872,5	418,0	3549,2	580,0	180,0	56,0	572,0	0,0	1403,0
Acetato de etilo	64,9	1976,7	619,1	5407,3	10490,0	1170,0	0,0	2330,1	0,0	3565,0
Metanol	299,0	1239,1	3394,2	23708,9	8980,0	4870,0	0,0	257,0	0,0	4550,0
2-Butanol	0,0	266,7	0,0	233,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1-Propanol	157,2	482,1	281,2	804,2	250,0	110,0	0,0	304,0	0,0	545,0
2-Metil-1-propanol	340,9	956,3	395,2	1213,7	970,0	390,0	0,0	817,0	0,0	894,0
2-Propeno-1-ol	0,0	47,7	0,0	26,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1-Butanol	0,0	40,8	13,7	89,3	0,0	0,0	0,0	48,0	0,0	0,0
2 + 3 - Metil-1-butanol (álcoois isoamílicos)	1270,3	3138,7	514,2	4814,2	1650,0	940,0	0,0	2376,0	55,0	5382,0

Min. – mínimo; Max. – máximo; A.P. – álcool puro; ⁽¹⁾Luís et al. (2011); ⁽²⁾Caldeira et al. (2019); ⁽³⁾Anjos et al. (2017); ⁽⁴⁾Anjos et al. (2013)

postos, apresenta-se também no quadro 1 o teor de um álcool, o metanol, que aparece nas aguardentes em teores variados e que tem origem na matéria-prima, e sobre o qual se irá apresentar mais informação.

Metanol – o que é, como se forma e como pode ser determinado?

O metanol é um álcool, uma molécula de pequena dimensão com um ponto de ebulição de 65 °C, que se forma naturalmente a partir das substâncias pécticas, substâncias estas que existem nas plantas e nos frutos, existindo em maior quantidade nas partes sólidas dos frutos. Aquando da extração dos sumos e durante a fermentação, ocorre natu-

ralmente a hidrólise de grupos químicos daque-
las substâncias pécticas, por ação de enzimas que
existem naturalmente nas plantas, que conduzem
à liberação do metanol para o meio, o qual, por
ser volátil, passa facilmente para o destilado du-
rante o processo de destilação.

Como o metanol é uma substância neurotóxica pa-
ra o ser humano, afetando especialmente a retina,
têm sido detetadas várias situações de intoxicação
por metanol, associado ao consumo de bebidas al-
coólicas adulteradas e com teores elevados deste
álcool, encontrando-se estabelecidos limites legais
para os teores de metanol nas bebidas alcoólicas
(Quadro 2), para proteção dos consumidores e ga-
rantia da segurança alimentar do produto.

CONTACTO DE ALGUNS LABORATÓRIOS

1. INIAV-Dois Portos

Quinta da Almoinha
2565-191 Dois Portos
+351261712106

2. Autoridade de Segurança Alimentar Económica - Laboratórios

Estrada do Paço do Lumiar, 22,
Campus do Lumiar Edifício F, 1º andar
1649-038 Lisboa
+35121710 8400

3. IVDP, I.P.

Rua Ferreira Borges, 27
4050 Porto – Portugal
+351222071600

4. Laboratório de Enologia da Universidade do Algarve

Estr. da Penha 139,
8005-139 Faro
+351289 800 000

5. Comissão de Viticultura da Região dos Vinhos Verdes

Rua da Restauração, 318
4050-501 Porto
+351 226077300

6. Instituto do Vinho, do Bordado e do Artesanato da Madeira, IP

Rua Visconde de Anadia, nº44
9050-020 Funchal
+351 291 204 600



Figura 2 – Equipamentos de cromatografia gás-líquido de alta resolução utilizados para a determinação do metanol (Laboratório do INIAV, I.P. em Dois Portos)

Por esta razão, é muito importante conhecer os fatores que podem influenciar os teores de metanol em aguardentes, bem como proceder sempre à determinação do seu teor antes de chegar ao consumidor final.

A determinação do metanol é normalmente realizada com recurso a uma técnica analítica designada por cromatografia gás-líquido de alta resolução (Figura 2), existindo em Portugal vários laboratórios onde essa determinação pode ser efetuada.

Os resultados da determinação do metanol, bem como de outros compostos voláteis em aguardentes, são apresentados em relação ao teor de etanol

da bebida, expressando-se por hL ou L de álcool puro (A.P.).

Igualmente, os limites legais estabelecidos para o metanol são expressos em g por hL de álcool puro, apresentando-se no quadro 2 os valores para as diferentes aguardentes.

Fatores que influenciam o teor de metanol nas aguardentes

A qualidade global da aguardente, e neste caso específico o seu teor em metanol, é influenciada por vários fatores, nomeadamente a qualidade da matéria-prima, ou seja, a qualidade da planta ou fruto, as condições do processo de fermentação, o tempo e as condições verificadas entre a fermentação e a destilação e, por último, as condições tecnológicas durante o processo de destilação.

Matéria-prima

Não se conseguem produzir aguardentes de qualidade sem matéria-prima de qualidade, significando que as plantas e os frutos utilizados no processo de fermentação devem estar sempre em bom estado sanitário (sem podridão). Para além disso, o estado de maturação dos frutos influencia a qualidade das aguardentes e do processo de fermentação. No caso das aguardentes vínicas, as uvas devem ser vindimadas com baixo grau provável e elevada acidez, de modo a permitir um bom

QUADRO 2 – LIMITES LEGAIS PARA OS TEORES DE METANOL NAS DIFERENTES AGUARDENTES E CORRESPONDENTES DOCUMENTOS NORMATIVOS

	Aguardente víника	Aguardente bagaceira	Aguardente de medronho	Rum da Madeira	Aguardente de mel
Metanol (g/hL A.P.)	<200	<1000	>500 <1000	-	-
Regulamento	(UE) 2019/787	(UE) 2019/787	(UE) 2019/787	(UE) 2019/787	(UE) 2019/787
Dec.-Reg.				5/2011/M ⁽³⁾	
Dec.-Lei			238/2000 ⁽⁴⁾		

⁽³⁾ Decreto Legislativo Regional n.º 5/2011/M, 2011. Confirma, define e caracteriza o «Rum da Madeira» e estabelece as regras relativas à sua produção e comercialização. Diário da República n.º 52 – I Serie, 15 de Março, 1453-1456.

⁽⁴⁾ Decreto-Lei n.º 238/2000, 2000. Define e caracteriza a aguardente de medronho e estabelece as regras relativas ao seu acondicionamento e rotulagem. Diário da República n.º 223 – I Serie A, 26 de Setembro, 5145-5147.

controlo do processo de fermentação (Belchior *et al.*, 2015). Em estudos realizados com medronhos, verificou-se que a utilização de frutos muito maduros originou aguardentes com maior teor em metanol (Botelho *et al.*, 2015), e de facto diversos estudos realizados mostram que a atividade enzimática que origina o metanol aumenta durante a maturação dos frutos.

Fermentação alcoólica

A tecnologia e as condições de fermentação vão determinar amplamente a qualidade da aguardente, designadamente a sua composição em metanol. Assim, para as aguardentes que são originadas a partir de fermentados em que ocorre o contacto com as partes sólidas dos frutos ou plantas e onde existem naturalmente mais substâncias pécticas é expectável a existência natural de um teor sempre mais elevado em metanol. Estão neste grupo as aguardentes bagaceiras e as aguardentes de medronho, pelo que os seus teores são normalmente mais elevados (Quadro 1), bem como os limites legais. Para o caso das aguardentes vínicas, em que a fermentação de uvas brancas ou tintas ocorre sempre de bica aberta (Belchior *et al.*, 2015), isto é, sem contacto com as partes sólidas, os teores de metanol são normalmente mais baixos (Quadro 1) e o limite legal também (Quadro 2). No caso das aguardentes de mel, partimos de um fermentado que habitualmente não tem metanol e, por isso, o correspondente destilado apresenta teores nulos ou muito baixos, não havendo necessidade, por isso, de se estabelecer um limite legal (Quadro 2). Situação semelhante ocorre com o rum produzido na ilha da Madeira.

Como é referido para as aguardentes vínicas, a fermentação deve ocorrer sem a utilização de dióxido de enxofre (vulgarmente designado sulfuroso) nas uvas ou mosto, dado que a sua utilização iria originar, durante a destilação, o aparecimento de mercaptanos, que conferem aromas desagradáveis à aguardente. A proteção do ponto de vista microbiológico, até ao momento da destilação, deve ser

assegurada apenas pela elevada acidez fixa do fermentado (Belchior *et al.*, 2015).

Da fermentação até à destilação

Durante o período que decorre entre a fermentação e a destilação, várias reações químicas e enzimáticas podem ocorrer e a composição do fermentado pode alterar-se, normalmente com consequências negativas para a qualidade do destilado. Assim, o ideal é que a destilação ocorra de imediato após o final da fermentação e que este período seja o mais curto possível.

Em particular, e no caso das bagaceiras, os trabalhos realizados mostraram que as condições de ensilagem dos bagaços influenciam muito a qualidade das aguardentes, sendo a redução do tempo de ensilagem a forma mais eficaz de reduzir o seu teor em metanol (Belchior *et al.*, 2015). Igualmente, para a aguardente de medronho é preconizada a redução do tempo entre a fermentação e a destilação como uma boa prática de fabrico (Botelho e Galego, 2019).

Destilação

A tecnologia de destilação é outro dos fatores condicionantes da qualidade do destilado. Vários trabalhos mostram que a composição das aguardentes é influenciada pelas condições de destilação. Para além disso, são aspetos muito importantes a correta separação das várias frações de destilação (cabeças, corações e caudas), bem como uma correta manutenção dos equipamentos de destilação (Belchior *et al.*, 2015; Botelho e Galego, 2019). As frações de destilação apresentam uma composição muito diferente (Botelho *et al.*, 2015; Faísca *et al.*, 2016; Caldeira *et al.*, 2019; Anjos *et al.*, 2020), sabendo-se que aparecem aromas desagradáveis, associados às caudas (parte final da destilação), que depreciam a qualidade da aguardente (Faísca *et al.*, 2016).

No que respeita ao metanol, o seu teor varia ao longo do processo de destilação das diferentes aguardentes (Figura 3), com tendência para um ligeiro

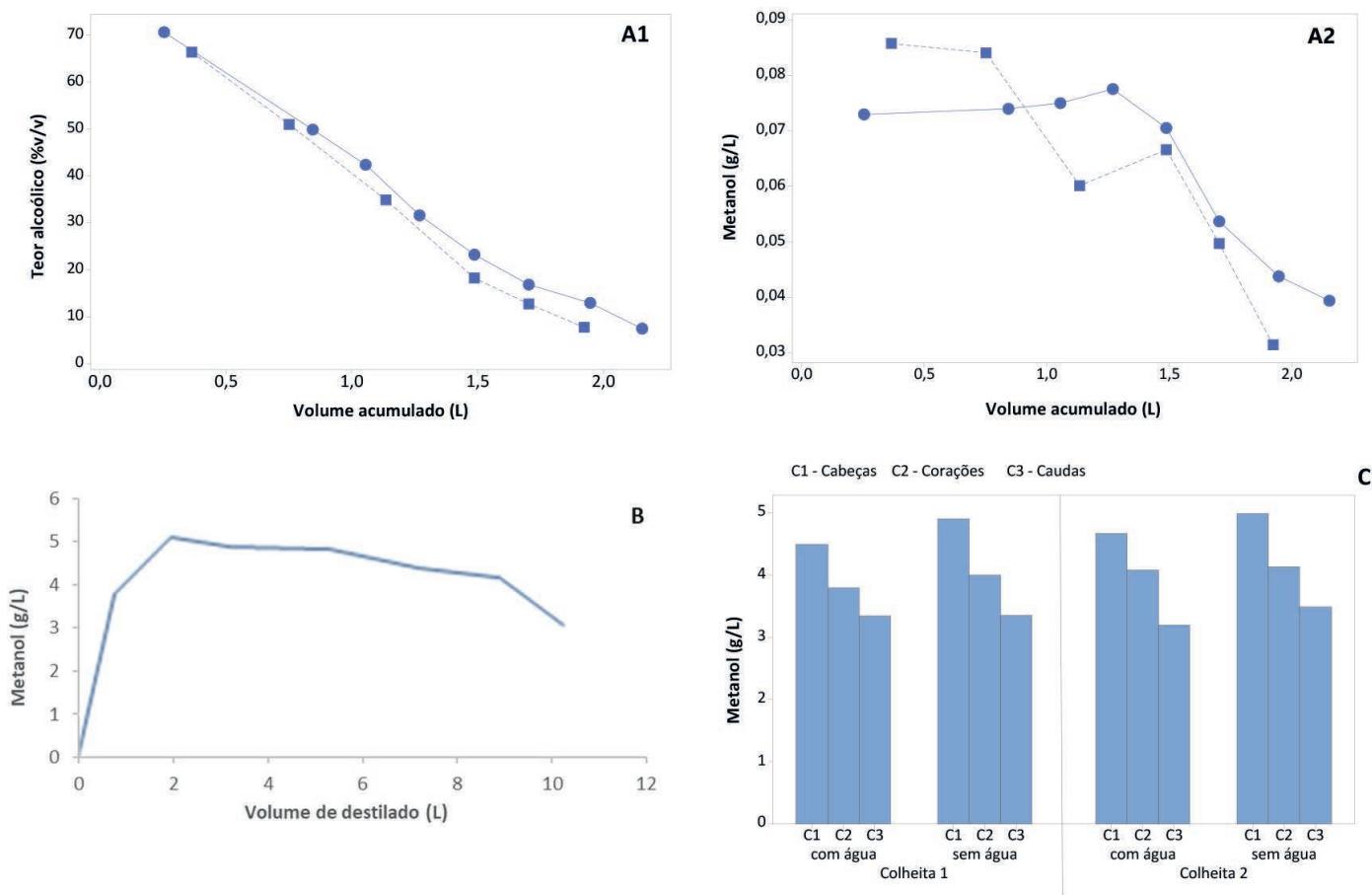


Figura 3 – Variação dos teores de etanol (A1) e de metanol (A2, B e C) ao longo da destilação para a obtenção de diferentes aguardentes (A – aguardente víника; B – aguardente bagaceira; C – aguardente de medronho). (Gráficos A1 e A2 adaptados de Faísca *et al.*, 2016; Gráfico B adaptado de Belchior *et al.*, 2015 e Gráfico C adaptado de Caldeira *et al.*, 2018)

decréscimo, mas mantendo-se presente ao longo de toda a destilação. Como o decrecimento do etanol ao longo da destilação é mais acentuado (Figura 3 A1) do que o do metanol, quando este último se exprime em relação ao álcool puro, podemos afirmar que o teor de metanol aumenta ao longo da destilação.

Teores de metanol determinados em diferentes aguardentes

Em resultado de um número elevado de análises de diferentes amostras de aguardentes, realizadas no laboratório do INIAV, I.P.-Dois Portos, no âm-

bito de projetos de investigação⁽⁵⁾ e de prestação de serviços, procurou-se sistematizar a ocorrência de teores de metanol verificados nas diferentes amostras analisadas ao longo de vários anos.

Na figura 4 apresenta-se graficamente o intervalo de valores mais frequente encontrado para cada grupo de amostras analisadas. Como se pode observar, a maioria das aguardentes analisadas apresentavam teores de metanol abaixo dos limites legais estabelecidos. Estes resultados obtidos demonstram que a tecnologia atualmente disponível permite aos produtores a obtenção de aguardentes com garantia de qualidade.

⁽⁵⁾ FCT PTDC/AGR-FOR/FCT 3746/2012 – Melhoramento das plantas e da qualidade dos produtos de *Arbutus unedo* para o sector agro-florestal; PRODER 43748 – O Medronho – Conversão da planta silvestre numa espécie fruteira rentável; CENTRO-04-3928-FEDER-000001 – Projecto estratégico de apoio à fileira do vinho na região centro; CENTRO2020 – PROVERE – Operação CENTRO-04-3928-FEDER-000009 – Plataforma de Inovação da Fileira do Medronho; PRODER 53106 – Melhoramento da espécie e a valorização do Medronheiro; PDR2020-784-042742-RG-PCM-G-Medronheiro – Conservação e Melhoramento Genético Vegetal para o medronheiro (*Arbutus unedo* L.).

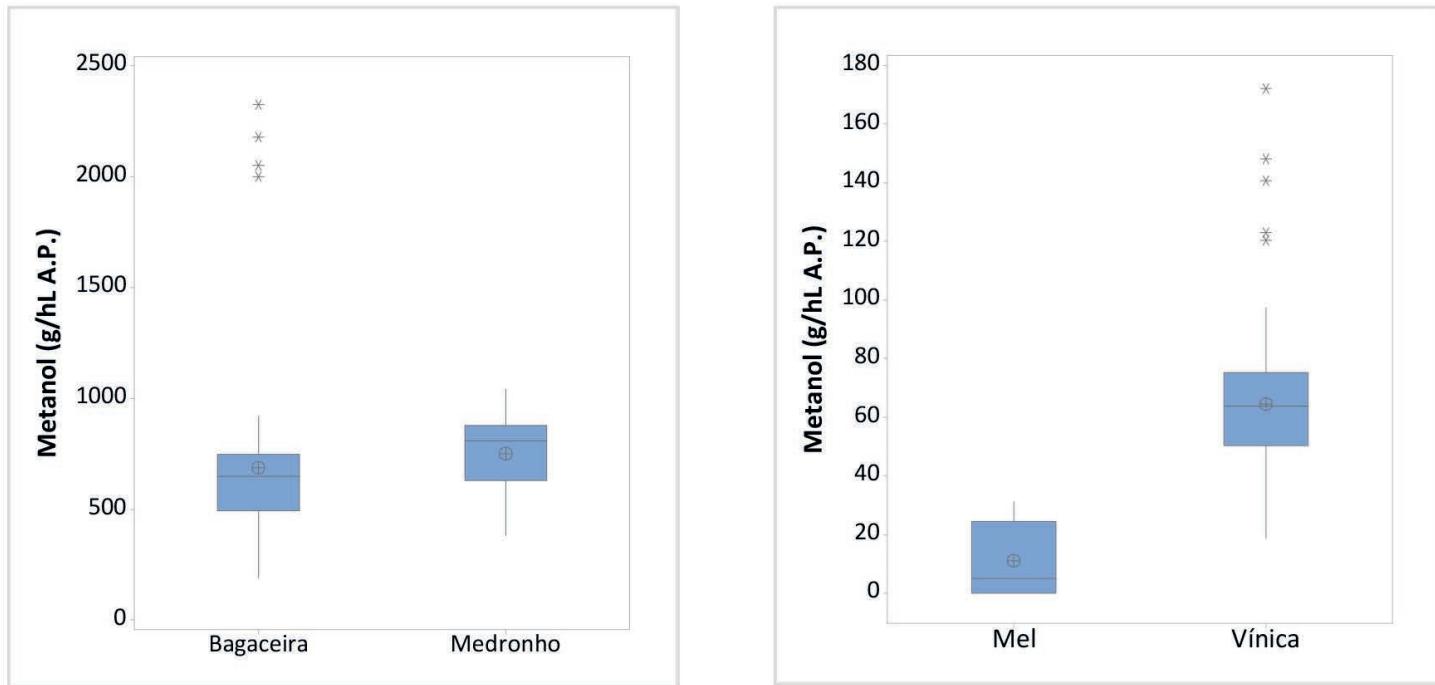


Figura 4 – Ocorrência de teores de metanol em aguardentes bagaceiras (69 amostras), aguardentes de medronho (54 amostras), aguardentes vínicas (86 amostras) e aguardentes de mel (18 amostras)

Nota final

Em súmula, o cumprimento das boas práticas de fabrico na produção de aguardente, qualquer que seja a sua origem, tem duas mais-valias que importa destacar: redução do teor de metanol e de outros constituintes prejudiciais à sua qualidade (analítica e sensorial) e aumento da garantia de um produto final cumprindo os limites legais em vigor. Desta forma, é possível a existência, no mercado nacional e internacional, de aguardentes portuguesas distintas e apreciadas por consumidores cada vez mais atentos e exigentes. ☺

Referências

- Anjos, O.; Frazão, D.; Caldeira, I. (2017). *Foods*, 6, 58.
- Anjos, O.; Nunes, D.; Caldeira, I. (2013). *Ciência Téc. Vitiv.*, 28, 19.
- Anjos, O.; Santos, R.; Estevinho, L.M.; Caldeira, I. (2020). *Food Chem.*, 305, 125511.
- Belchior, A.P.; Canas, S.; Caldeira, I.; Carvalho, E. (2015). *Aguardentes vinícolas – Tecnologias de produção e envelhecimento. Controlo de qualidade*, Publindústria – Edições Técnicas, Porto, Portugal.

- Botelho, G.; Galego, L. (2019). *Manual de boas práticas de fabrico de aguardente de medronho*, 3.ª Ed. Quântica Editora – Conteúdos Especializados, Lda., Porto, Portugal.
- Botelho, G.; Gomes, F.; Ferreira, F.M.; Caldeira, I. (2015). *Int J. Biol. Biomol. Agric Fd Biotech Eng.*, 9, 551.
- Caldeira, I.; Gomes, F.; Mira, H.; Botelho, G. (2019). *Ann. Agric. Sci.*, 64, 21.
- Caldeira, I.; Gomes, F.; Botelho, G. (2018). In: *INCREaSE*. 206-215. Mortal, A.; Aníbal, J.; Monteiro, J.; Sequeira, C.; Semião, J.; Moreira da Silva, M.; Oliveira, M. (eds.), Springer, Cham.
- Eastbrook, G. (1994) *J. Ethnobiol.*, 14, 43.
- Faísca, M.; Galego, L.; Caldeira, I. (2016) In *Actas do “10.º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo”*, vol. I, 277-285.
- Luís, A.; Catarina, P.M.N.; Mota, D.; Anjos, O.; Caldeira, I. (2011). *Ciência Téc. Vitiv.*, 26, 69.