



Instituto Politécnico de Castelo Branco
Escola Superior Agrária

Relatório de Estágio

**Doseamento de alguns compostos voláteis em
aguardentes de origem vínica – avaliação de
metodologias**

**Ana Catarina Pedroso Matias das Neves Luís
Engenharia Biológica e Alimentar**

Orientador interno: Ofélia Maria Serralha dos Anjos

Orientador externo: Ilda Maria Justino Caldeira

Castelo Branco, Outubro de 2010

*“As doutrinas expressas neste
trabalho são da inteira responsabilidade
do seu autor.”*

Título: Doseamento de alguns compostos voláteis em aguardentes de origem vínica – avaliação de metodologias.

Local de realização do estágio: Laboratório do INIA – Dois Portos.

Orientador interno: Prof. Ofélia Maria Serralha dos Anjos

Orientador externo: Dra. Ilda Maria Justino Caldeira

ÍNDICE

RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. A MATÉRIA-PRIMA	3
3. PROCESSO DE DESTILAÇÃO E TIPOS DE APARELHOS DE DESTILAÇÃO.....	4
4. COMPOSIÇÃO DA AGUARDENTE -COMPOSTOS	5
4.1. ETANAL.....	6
4.2. ACETATO ETILO.....	6
4.3. METANOL	6
4.4. ÁLCOOIS SUPERIORES	7
5. MÉTODOS DE ANÁLISE DE COMPOSTOS VOLÁTEIS	8
5.1. CROMATOGRAFIA GÁS-LÍQUIDO DE ALTA RESOLUÇÃO (CGLAR).....	8
5.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRA-VERMELHO DE TRANSFORMADAS DE FOURIER (FT-IR)....	10
6. VALIDAÇÃO DE MÉTODOS	11
6.1. ESPECIFICIDADE/SELECTIVIDADE	12
6.2. QUANTIFICAÇÃO	12
6.3. PRECISÃO	13
6.4. EXACTIDÃO	13
6.5. ROBUSTEZ	13
6.6. INCERTEZA	14
6.7. CRITÉRIOS DE ACEITAÇÃO	14
6.8. ALGARISMOS SIGNIFICATIVOS	14
7. MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
7.1. AMOSTRAS ANALISADAS	15
7.2. METODOLOGIAS APLICADAS.....	15
7.2.1. Obtenção do destilado e determinação do título alcoométrico volúmico	15
7.2.2. Quantificação do acetato de etilo, etanal, metanol e álcoois superiores por cromatografia gás-líquido de alta resolução	15
7.2.2.1-Validação interna do método de quantificação de compostos voláteis por cromatografia gás-líquido de alta resolução.....	16

7.2.3.Quantificação do acetato de etilo, etanal, metanol e álcoois superiores por FT-IR	18
7.2.3.1.Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FT-IR)..	18
7.2.3.1.2 Equipamento WineScan FT120.....	18
7.2.3.1.3. Aquisição dos espectros	19
7.2.3.1.4. Construção dos modelos de calibração multivariada.....	19
8.RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
8.1-DETERMINAÇÃO DO ETANAL, ACETATO DE ETILO, METANOL E ÁLCOOIS SUPERIORES POR CGLAR - AVALIAÇÃO INTRALABORATORIAL DO MÉTODO	21
8.1.2. Linearidade.....	22
8.1.3. Limiares analíticos	23
8.1.4. Repetibilidade das injeções.....	24
8.1.5. Repetibilidade do método	25
8.1.6. Exactidão (Taxa de Recuperação).....	27
8.2-ESPCTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADAS DE FOURIER (FT-IR)	28
8.2.1-Calibração do aparelho de FT-IR.....	28
8.3-COMPARAÇÃO DE RESULTADOS DOS DOIS MÉTODOS.....	31
9.CONSIDERAÇÕES FINAIS	33
10.REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	35
ANEXOS	40
ANEXO I.....	41
LINEARIDADE (CG).....	41
ANEXO II	44
LIMIARES ANALITICOS	44
ANEXO III	49
REPETIBILIDADE DAS INJEÇÕES DE AGUARDENTE BAGACEIRA (CG)	49
ANEXO IV.....	52
REPETIBILIDADE DAS INJEÇÕES DE AGUARDENTE VÍNICA (CG).....	52
ANEXO V.....	55
REPETIBILIDADE DO MÉTODO PARA AGUARDENTES BAGACEIRAS (CG).....	55
ANEXO VI.....	56
REPETIBILIDADE DO MÉTODO PARA AGUARDENTES VÍNICAS (CG)	56

ANEXO VII.....	57
RESULTADOS DA REPETIBILIDADE DE DUAS AGUARDENTES VÍNICAS (ADAPTADO DE CALDEIRA ET AL., 1999)	57
ANEXO VIII.....	58
CÁLCULOS DA TAXA DE RECUPERAÇÃO	58
ANEXO IX.....	60
VALORES DA TAXA DE RECUPERAÇÃO DA BIBLIOGRAFIA (CALDEIRA, 2004).....	60
VALORES DA TAXA DE RECUPERAÇÃO DA BIBLIOGRAFIA (DUARTE, 2005)	60
ANEXO X	61
FÓRMULAS DO TESTE T-STUDENT	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-Esquema simples do funcionamento de um cromatógrafo gás-líquido (adaptado de http://en.labs.wikimedia.org/wiki/Proteomics/Protein_Identification_Mass_Spectrometry/Types_Mass_Spectrometry)	9
Figura 2- Fotografia do aparelho WinScan-FT120 (extraída de Simões, 2008)	19
Figura 3-Cromatograma de uma aguardente vínica envelhecida.....	21
Figura 4-Cromatograma de uma aguardente bagaceira	22
Figura 5-Cromatograma de uma solução hidroalcoólica (50%) de padrões.....	22

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Valores esperados (g/hl A.P.) nas aguardentes adicionadas de padrões para cálculo da taxa de recuperação.....	17
Tabela 2-Equações das curvas de calibração e valores de r e r ² de todos os compostos analisados e r e r ² encontrados na bibliografia	23
Tabela 3-Valores dos limiares analíticos	24
Tabela 4 – Resultados da repetibilidade (r) e Cv (%) das injeções da aguardente vínica, bagaceira, em comparação com resultados de outros autores.....	25
Tabela 5-Resultados da repetibilidade (r) e Cv (%) do método (CGLAR) em aguardentes vínicas e bagaceiras e resultados da bibliografia	26
Tabela 6-Valores da taxa de recuperação média de todos os compostos analisados	27
Tabela 7-Valores da calibração do aparelho de FT-IR	29
Tabela 8-Coefficientes de correlação da calibração do FT-IR	30
Tabela 9-Repetibilidade das aguardentes vínica e bagaceira, calculadas a partir dos dados obtidos no FT-IR.....	30
Tabela 10-Comparação de métodos para a aguardente vínica	31
Tabela 11-Comparação dos dois métodos para a aguardente bagaceira	32

RESUMO

O presente trabalho foi realizado entre Setembro e Dezembro de 2009 no laboratório do INIA-Dois Portos e pretendeu avaliar intralaboratorialmente o método de quantificação do metanol, acetato de etilo, acetaldeído e álcoois superiores em aguardentes, realizado por cromatografia gás-líquido de alta resolução (CGLAR), de acordo com a NP 3263 e comparar os resultados com os obtidos pela técnica de espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FT-IR), do mesmo laboratório, para avaliar se esta técnica poderá ser usada em aguardentes, visto que actualmente apenas é usada na análise de vinhos.

Para avaliar o método de CGLAR calculou-se a linearidade, os limiares analíticos, a repetibilidade das injeções, a repetibilidade do método e a exactidão, e concluiu-se que o método era preciso e fiável.

Os resultados deste trabalho revelaram boas correlações entre os resultados à bancada e os resultados do FT-IR, no que respeita à quantificação do metanol, etanal e acetato de etilo. Na comparação dos dois métodos com amostras de aguardentes foram encontradas diferenças significativas entre os dois métodos que sugerem a necessidade de se melhorar e aumentar a base de dados associada ao FT-IR.

Palavras-chave: Compostos voláteis, CGLAR, FT-IR, Aguardente bagaceira, Aguardente vínica

ABSTRACT

This work took place between September and December 2009 at the laboratory of INIA-Dois Portos and the aim was to intralaboratory evaluate the method used in the laboratory for the analysis of spirits, high-resolution gas-liquid chromatography (HRGLC), according to NP 3263 and compare their results with those obtained by Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR) technique, of the same laboratory, to understand if this technique can be used in spirits, since it is currently used only in the analysis of wines.

To assess HRGLC method was calculated the linearity, analytical limits, injections repeatability, method repeatability and accuracy, and the conclusion was that the method was precise and reliable.

The results of this study showed good correlations between the results to the bench and the results of FT-IR, for the quantification of methanol, ethanal and ethyl acetate. Comparing the two methods with samples of spirits significant differences were found between the two methods, suggesting that the database associated with FT-IR must be improved and increased.

Key-words: Volatile compounds, HRGLC, FT-IR, Grape marc spirit, Brandy