

-METODOLOGIAS ANALÍTICAS USUAIS EM ENOLOGIA-



Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÕES ACIDIMÉTRICAS

■ Determinação da acidez

- A diferença entre os valores de pH e da acidez total está associada à dissociação parcial dos ácidos dos vinhos.
- A grande variedade de ácidos e a presença de substâncias tampão no vinho, não permitem uma relação linear entre o pH e a acidez total.
- O ácido succínico, málico, tartárico e láctico, não libertam muitos protões de iões hidrogénio como acontece com os ácidos mais fortes.
- Na determinação do pH, quantifica-se o número de iões de hidrogénio dissolvido numa solução.

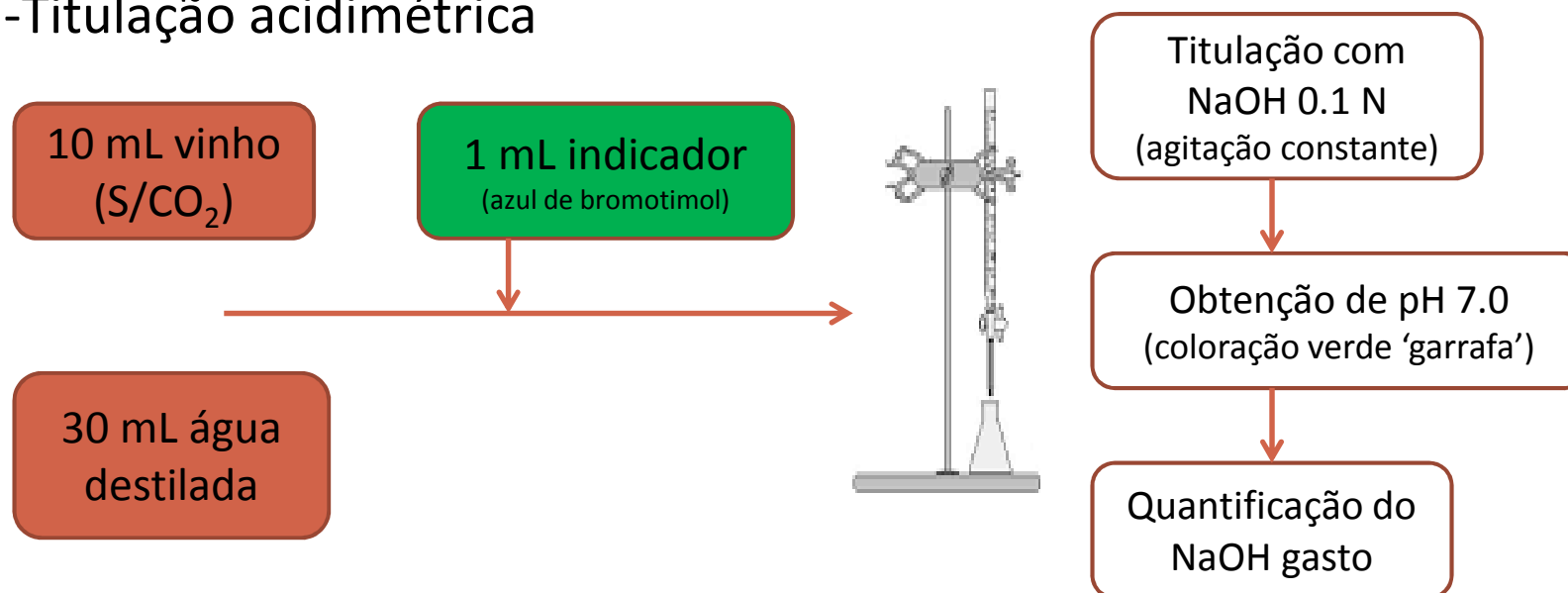
Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÕES ACIDIMÉTRICAS

▪ Determinação da acidez

-Titulação acidimétrica



Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÕES ACIDIMÉTRICAS

■ Determinação da acidez

Possíveis erros que podem ocorrer:

- Incorreta preparação do NaOH;
- NaOH com preparação muito antiga;
- Incorreta eliminação do CO₂ previamente;
- Cálculos mal efetuados.

Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÕES ACIDIMÉTRICAS

▪ Determinação da acidez volátil

Destilação da amostra com a produção de vapor de forma a separar o ácido acético dos restantes ácidos e posterior quantificação por titulação.



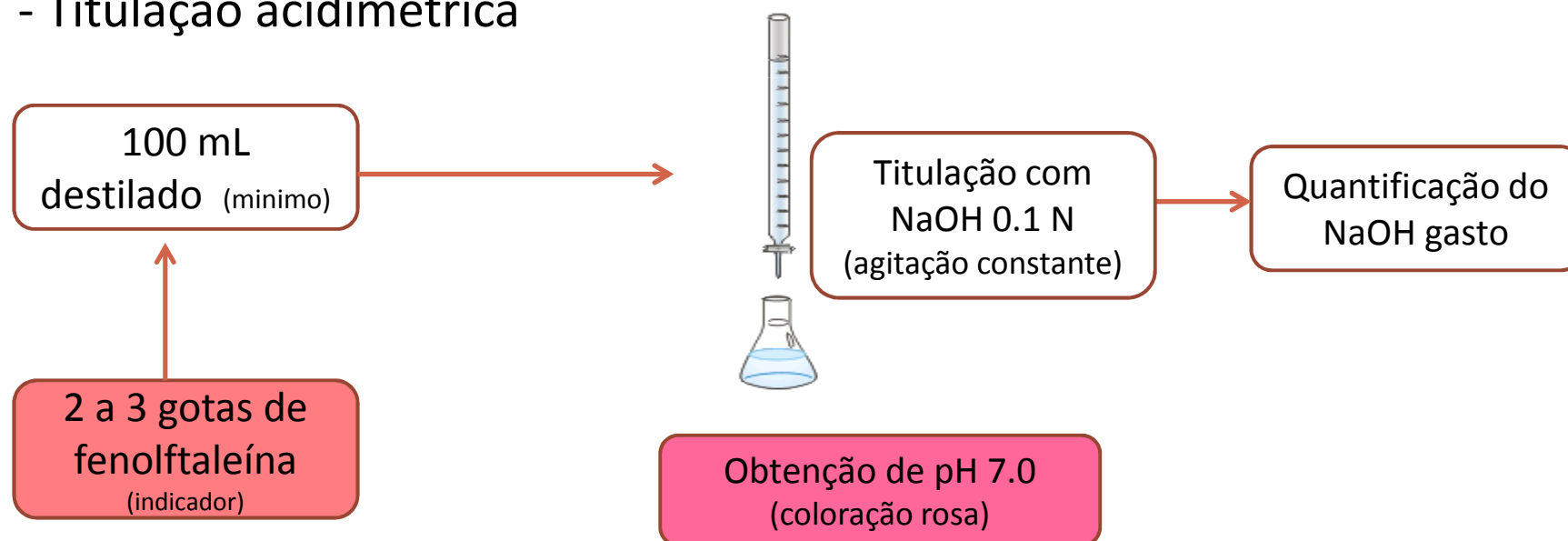
Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÕES ACIDIMÉTRICAS

▪ Determinação da acidez volátil (total)

- Titulação acidimétrica



Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

- Propriedades do sulfuroso

- Ação dissolvente;
- Ação antioxidante;
- Ação antioxidásica;
- Ação antileveduras;
- Ação antibactérias;
- Potencia uma melhoria das características gustativas.

Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

- Propriedades do sulfuroso – Ação benéfica na vinificação

- A ação dissolvente, é exercida no engaço e na película, permitindo uma extração dos constituintes, facilitando a maceração.
- A ação antioxidante, é devida à fração livre, protegendo os constituintes facilmente oxidáveis (caso dos polifenóis). A presença de iões metálicos (ferro e cobre), constituem-se como catalisadores das reações de oxidação.

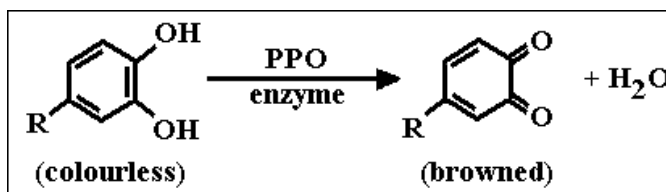
Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

- *Propriedades do sulfuroso – Ação benéfica na vinificação*

- A ação antioxidásica, é devida à fração livre, indo atuar sobre as principais oxidases (tirosinase e lacase da *Botrytis cinerea*) que são responsáveis pelo escurecimento enzimático dos mostos e ainda pela casse oxidásica dos vinhos.



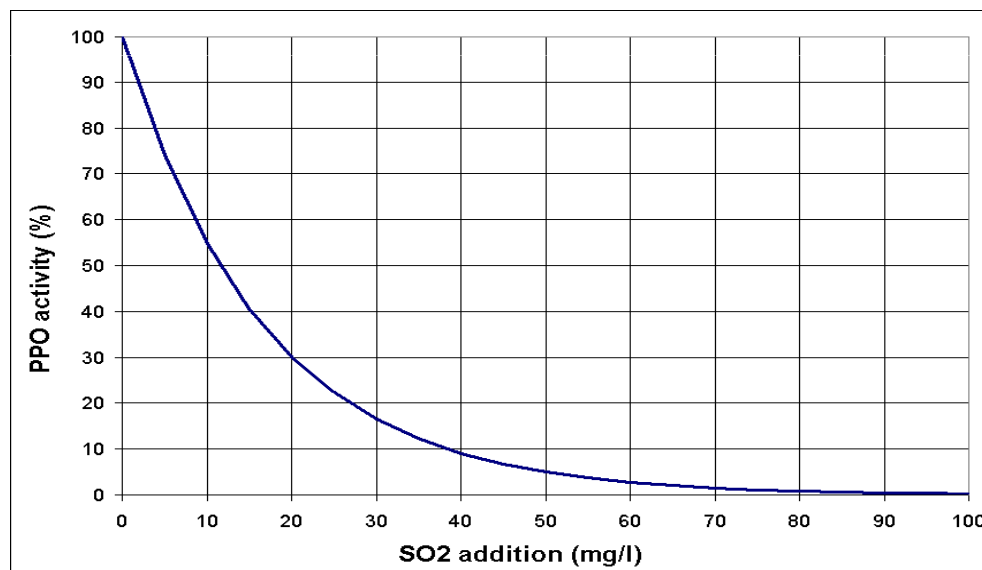
Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

- *Propriedades do sulfuroso – Ação benéfica na vinificação*

- A ação antioxidásica



Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

- Propriedades do sulfuroso – Ação benéfica na vinificação

- A ação antileveduras, deve-se também à fração livre (SO_2 molecular), podendo exercer dois efeitos diferentes: efeito fungistático (inibe as funções reprodutoras) e efeito fungicida (provoca a morte das leveduras). Apresenta uma ação muito importante nos vinhos doces, evitando a refermentação.

Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

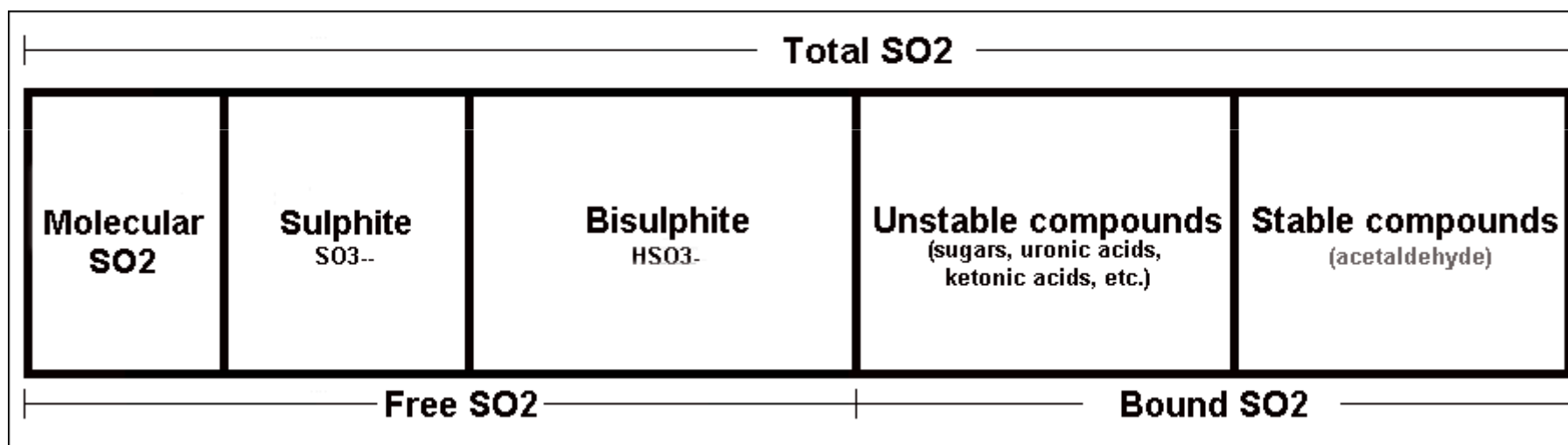
- Propriedades do sulfuroso – Ação benéfica na vinificação

- A ação antibactérias, deve-se não só à fração livre como também à fração combinada. Vai impedir a fermentação láctica dos açúcares, atrasa ou impede a fermentação maloláctica e impede o desenvolvimento das bactérias acéticas.
- A ação de melhoria potencial das características gustativas, através da reação com o acetaldeído que ao bloqueá-lo, permite melhorar em termos gustativos os vinhos. Permite ainda atingir um potencial redutor favorável.

Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE



$$\text{SO}_2 \text{ TOTAL} = \text{SO}_2 \text{ LIVRE} + \text{SO}_2 \text{ COMBINADO}$$

Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

- O dióxido de enxofre dissocia-se em 3 frações:
 - Molecular (SO_2);
 - Sulfito (SO_3^{2-}), embora em muito pequena quantidade;
 - Bissulfito (HSO_3^-).

Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

- SO_2 molecular

- Trata-se da forma mais importante de SO_2 no vinho;
- É responsável pela atividade antimicrobiana;
- Apresenta atividade antioxidante;
- Apresenta volatilidade e é responsável pelo odor e sabor a sulfuroso.

Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

- Sulfito (SO_3^{2-})
 - Ao pH do vinho a sua quantidade é diminuta;
 - Trata-se da única forma que reage com o oxigénio diretamente, sendo porem de uma forma muito lenta;
 - É inodoro e insípido nas concentrações normalmente utilizadas nos vinhos.

Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

- Bissulfito (HSO_3^-)
 - Forma predominante do SO_2 livre nos vinhos ao pH normal;
 - Provoca a inativação das enzimas polifenol oxidase;
 - Facilita a extração das antocianinas, permitindo o aumento da cor e ainda retardando as reações de polimerização com outros fenóis;
 - Apresenta um baixo efeito antiséptico sobre as leveduras;
 - É inodoro, mas apresenta gosto amargo e salgado.

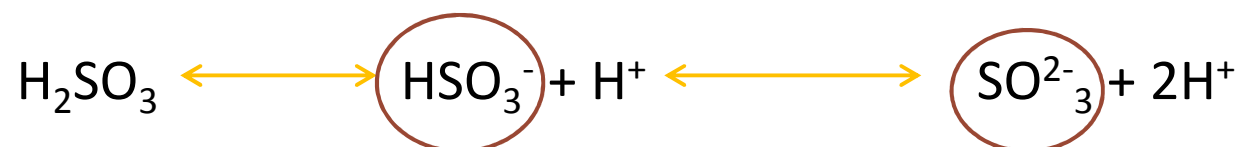
Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

Diversas formas de SO₂ presente nos mostos e vinhos:

-Forma livre, encontra-se em diversas formas:



Fatores condicionantes:

- Temperatura;
- Teor alcoólico;
- pH.

Table 51. Common Chemicals with SO₂ Available for Use

Chemical	Formula	Yield (g/100 g of SO ₂)	Solubility (g/L)
Sulfur dioxide	SO ₂	100	110 (20°C)
Sodium sulfite (anhydrous)	Na ₂ SO ₃	50.82	280 (40°C)
Sodium sulfite heptahydrate	Na ₂ SO ₃ ·7H ₂ O	25.41	240 (25°C)
Sodium metabisulfite	Na ₂ S ₂ O ₅	67.39	540 (20°C)
Potassium metabisulfite	K ₂ S ₂ O ₅	57.60	250 (0°C)

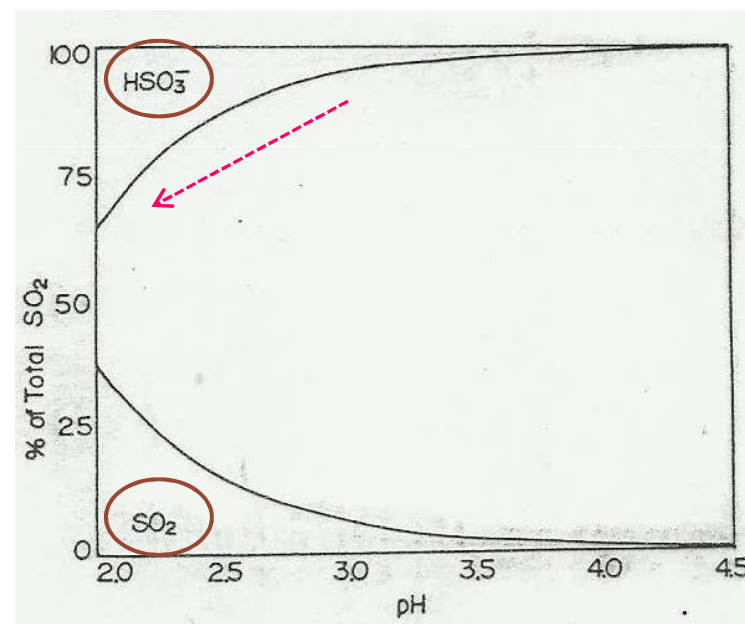
Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

- *Forma livre*

A dissociação do H_2SO_3 é tanto menor quanto maiores forem os valores do teor alcoólico e da temperatura.



Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

- *Forma combinada*

A reação do sulfuroso com diversos compostos presentes no vinho, dando origem a formas sem capacidade anti-séptica e redutora.

Combinações estáveis irreversíveis \longrightarrow SO₂ combinado
(ex: ligações com o etanal, ácido 2,5-dicetoglucónico)

Combinações reversíveis \longrightarrow SO₂ 'reserva'
(ex: ácido pirúvico, glucose,)

Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

- Forma combinada

Table 52. Bisulfite Reaction Substrates for SO₂ in Wine

Substrate	% Bound ^a	Concentration in wine (mg/L)
Acetaldehyde	99	20–60
Pyruvate	66	10–40
α-Ketoglutaric acid	47	30–80
1-Xylose	27	—
Galacturonic acid	2.5	—
Glucose	0.12	—

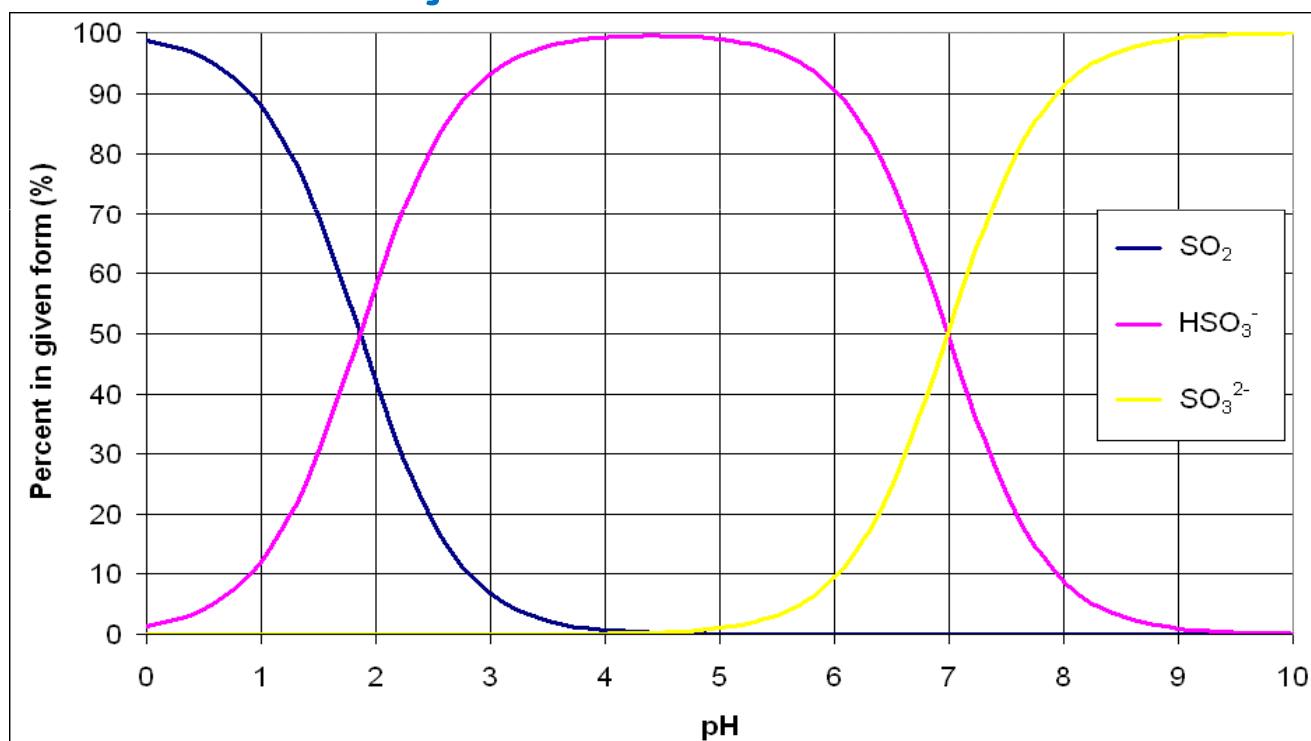
From Reference 6.

^aWith 50 mg/L of free SO₂ added at pH 3–4.

Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE



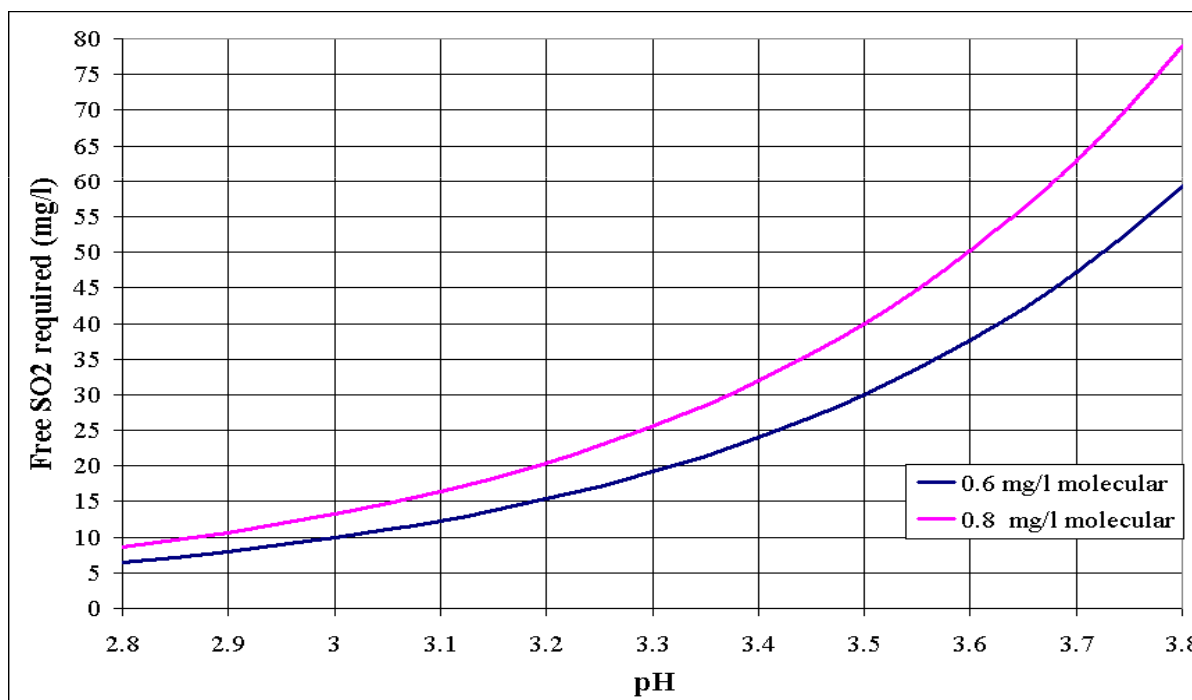
A quantidade de SO_2 livre que compreende as várias frações é determinada pelo pH.

<http://www.brsquared.org/wine/Articles/SO2/SO2.htm>

Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE



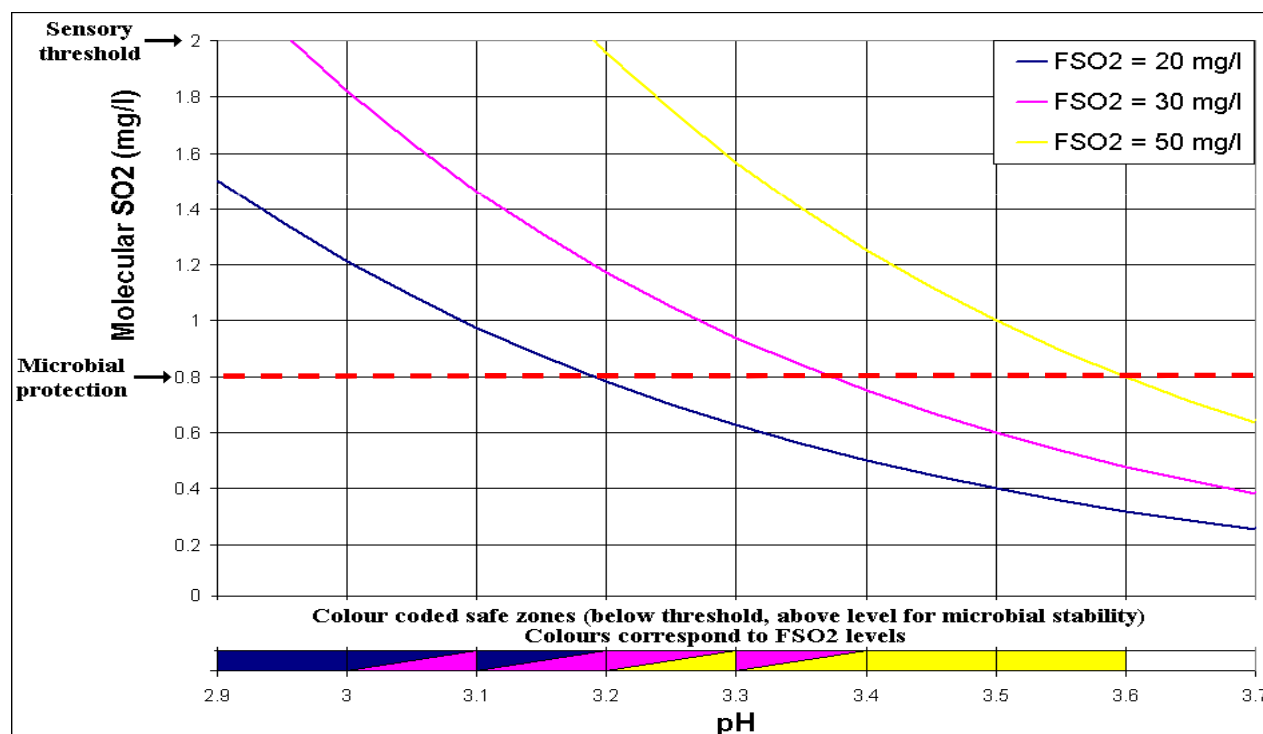
A quantidade de SO₂ na forma molecular existente na fração livre vai estar fortemente dependente dos valores de pH ao qual se encontra o vinho.

<http://www.brsquared.org/wine/Articles/SO2/SO2.htm>

Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE



Torna-se importante considerar os valores do pH do vinho quando se pretende ter valores adequados de SO₂ molecular.

Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE



A quantidade de SO_2 em excesso pode provocar a descoloração localizada da cor dos mostos tintos. Tal facto, resulta da ação da forma HSO_3^- quando em excesso.

Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

Formas de utilização do SO_2

- Dióxido de enxofre puro (gás): garrafas de 1 a 50 Kg, podendo ser utilizado diretamente no vinho ou na preparação de soluções sulfurosas.
- Soluções sulfurosas (6%): A concentração pode ser verificada por densimetria ou quimicamente, perdendo no entanto concentração em contacto com o ar.
- Soluções de bissulfito de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$): Sob a forma de sólido, doseia teoricamente 57.6% de SO_2 (mas deve-se considerar 50%). Pode usar-se em pó ou diluído previamente com água.

Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

Formas de utilização do SO_2

- Enxofre puro (sólido): Utiliza-se para a conservação de vasilhas de madeira (pequenas, mechas; grandes, combustão) não devendo de ser usadas nas cubas de inox, devido a ser corrosivo. É também um acidificante irregular, com formação de SO_3 .

Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

Correlação entre o SO₂ livre e do SO₂ molecular livre de acordo com o pH do vinho

Correlação entre SO₂ livre e pH

SO₂ molecular livre

mg/l	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	pH 3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	4.0
5	0.46	0.38	0.33	0.24	0.19	0.16	0.12	0.10	0.08	0.06	0.05	0.04	0.03
10	0.93	0.75	0.61	0.49	0.39	0.31	0.25	0.20	0.16	0.13	0.10	0.08	0.06
15	1.39	1.13	0.91	0.73	0.59	0.47	0.37	0.30	0.24	0.19	0.15	0.12	0.10
20	4.86	1.48	1.21	0.98	0.78	0.63	0.50	0.40	0.32	0.25	0.20	0.16	0.13
25	2.32	1.88	1.51	1.22	0.98	0.78	0.62	0.50	0.40	0.32	0.25	0.20	0.16
30	2.78	2.26	1.82	1.46	1.17	0.94	0.75	0.60	0.48	0.38	0.20	0.24	0.19
35	3.25	2.63	2.12	1.71	1.37	1.10	0.87	0.70	0.56	0.44	0.35	0.28	0.22
→ 40	3.71	3.01	2.42	1.95	1.56	1.25	1.00	0.80	0.64	0.51	0.40	0.32	0.26
45	4.18	3.38	2.73	2.20	1.76	1.40	1.12	0.90	0.71	0.57	0.45	0.36	0.29
50	4.64	3.76	3.03	2.44	1.95	1.56	1.25	1.00	0.79	0.63	0.50	0.40	0.32

Doses de SO₂ molecular:

0.50

mg/l é suficiente para inibir as bactérias.

→ 0.90

mg/l é a dose de inibição das leveduras de fermentação (*Saccharomyces cerevisiae*).

1.00

mg/l pode-se considerar como dose de completa inibição dos microrganismos.

1.50

mg/l inibe os fermentos com metabolismo oxidante (flor).

http://www.hannacom.pt/pdf/hi_84100.pdf

Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

Exemplo de adição de SO_2 na conservação dos vinhos (forma rigorosa).

- Pretende-se tratar 1400 L de vinho, que se encontra a um pH 3.40, de forma a que a quantidade de SO_2 molecular livre seja de 1.0 mg/L (dose que assegura uma completa inibição de microrganismos). Qual a quantidade de SO_2 livre que se tem de ter no vinho ?

$$1400 \text{ L} \times 40 \text{ mg/L} = 56\,000 \text{ mg } \text{SO}_2 = 56 \text{ g de } \text{SO}_2 \text{ livre}$$

- Se utilizar dióxido de enxofre (gás) = adição de 56.0 g
- Se utilizar uma solução sulfurosa a 6% = 6 g ---- 100 ml

$$56 \text{ g} \text{ ---- } X$$

$$X = 933.3 \text{ ml (0.933 L)}$$

Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

Exemplo de adição de SO_2 na conservação dos vinhos (forma rigorosa).

- Se utilizar uma solução de bissulfito de potássio a 15%

15 g ---- 100 ml

56 g ---- X $X = 373.3 \text{ ml (0.373 L)}$

- Se utilizar uma solução de metabissulfito de potássio (sólido)

50 g ---- 100 g

56 g ---- X $X = 112.0 \text{ g}$

Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

Exemplo de adição de SO_2 na conservação dos vinhos (regra prática).

- A adição de SO_2 a um vinho que já contenha algum sulfuroso, considera-se que:
 - $\frac{2}{3}$ permanecem na forma livre
 - $\frac{1}{3}$ combina-se

Qual a quantidade de sulfuroso a aplicar, considerando as características do vinho no exemplo anterior, tendo o vinho já um teor de SO_2 livre de 6.0 mg/L ?

Consultando a tabela: verifica-se que para garantir uma quantidade de SO_2 molecular livre de 1.0 mg/L, necessito de ter **40 mg/L** de SO_2 livre.

Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

Exemplo de adição de SO_2 na conservação dos vinhos (regra prática).

O vinho tem já 6 mg/L de SO_2 livre.

Devo de adicionar:

40 – 6 = 34 mg/L (2/3) que se pretende que fique na forma livre, porem existirá 1/3 que ficará na forma combinada. Assim, de forma a compensar a fração que fica na forma combinada, terei de adicionar:

$$\begin{array}{rcl} 34 & \text{----} & 2/3 \\ ? & \text{----} & 1/3 \end{array} \quad (?) X = 17 \text{ mg/L}$$

Valor total de SO_2 a adicionar = $34 + 17 = 51 \text{ mg/L}$

Metodologias analíticas usuais em enologia

Análise Química

DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

Exemplo de adição de SO_2 na conservação dos vinhos (regra prática).

Exercício:

Determinar a quantidade de SO_2 a adicionar considerando os vários produtos enológicos em que podemos encontrar o dióxido de enxofre.