

CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS DOS VINHOS BRANCOS DE QUATRO MUNICÍPIOS DA
MICRORREGIÃO HOMOGENEA VINICULTORA DE CAXIAS DO SUL (MRH 311)

EMBRAPA UVA E VINHO
SETOR DE INFORMAÇÃO
BIBLIOTECA
RUA LIVRAMENTO, 515
CAIXA POSTAL 130
BENTO GONÇALVES - RS
95700-000 - BRASIL

Luiz Antenor Rizzon¹
Magda Beatris Gatto Salvador²
Nilda Maria Gatto²

RESUMO

Foram analisados vinhos brancos provenientes dos municípios de Bento Gonçalves, Caxias do Sul, Garibáldi e Farroupilha, com a finalidade de estudar as variações da sua composição química.

Além dos métodos físico-químicos para efetuar as análises clássicas, utilizou-se a cromatografia gasosa para determinar os compostos voláteis e a cromatografia líquida à alta resolução para separar os ácidos orgânicos. Os cátions foram analisados através da espectrofotometria de absorção atômica.

Os resultados obtidos permitem constatar diferenças analíticas na composição química dos vinhos elaborados nas diferentes regiões. Tendo em vista a freqüente comercialização de uvas entre os diversos municípios, as possíveis causas responsáveis por estas variações parecem ser oriundas principalmente de fatores tecnológicos.

Termos para indexação: vinhos, caracterização enológica, composição química, análises clássicas, ácidos orgânicos, compostos voláteis, cátions.

¹ Eng.-Agr., Docteur-Ingénieur, EMBRAPA/Centro Nacional de Pesquisa de Uva e Vinho (CNPUV), Caixa Postal 130, CEP 95700 - Bento Gonçalves, RS.

² Técnica em Enologia, EMBRAPA/CNPUV.

INTRODUÇÃO

O vinho é uma bebida de composição química complexa em decorrência das variações apresentadas pela matéria-prima, de fatores de ordem biológica e bioquímica que interferem em cada fase do processo de transformação e da tecnologia empregada por ocasião de sua elaboração.

A origem geográfica sempre foi considerada como um dos principais fatores responsáveis pela variação analítica dos vinhos. Mesmo ocorrendo uma intensa comercialização de uva entre os estabelecimentos enológicos dos diversos municípios que compõem a MRH 311 e uma frequente realização de cortes, é oportuna a realização de um estudo exploratório da composição química dos vinhos objetivando o conhecimento dos valores de seus principais componentes.

De outra parte, produtividades elevadas no setor vitícola e correções intensas com sacarose na fase de elaboração são fatores que concorrem para a uniformização analítica dos vinhos. Por sua vez, quando se tem um conhecimento da origem da matéria-prima, a caracterização analítica dos vinhos é importante porque fornece subsídios para a instalação e demarcação de futuras áreas produtoras de vinhos finos.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras analisadas correspondem a 44 marcas comerciais de vinhos brancos secos elaborados com uvas viníferas provenientes de quatro municípios da MRH 311, assim distribuídas: 12 de Bento Gonçalves, 15 de Caxias do Sul, 10 de Garibaldi e 7 de Farroupilha. Estas amostras foram obtidas através dos laboratórios de enologia de cada município.

As determinações clássicas — densidade, teor alcoólico, acidez total, acidez volátil, pH, extrato seco reduzido, relação álcool/extrato, cinzas, alcalinidade das cinzas, índice colorimétrico (I 420), anidrido sulfuroso livre e total e turbidez — foram efetuadas através de métodos químicos e físico-químicos, conforme metodologia descrita por Amerine & Ough (1974) e Ribereau-Gayon et al. (1976).

Os ácidos orgânicos dos vinhos, tartárico, málico, láctico e cítrico, foram determinados através de cromatografia líquida à alta resolu

ção com um aparelho da marca Varian, série 5000, equipado com uma coluna Micro Pak MCH-10 e um detector colorimétrico (210 nm).

Os compostos voláteis, acetato de etila, metanol e álcoois superiores (propanol-1, metil-2 propanol-1 e metil-2 + metil-3 butanol-1), foram analisados através da cromatografia em fase gasosa. O aparelho utilizado, marca CG, é equipado com um detector de ionização de chamas e uma coluna Carbowax 600, de 3,2 m de comprimento e 3/16" de diâmetro. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio numa vazão de 25 ml/minuto. A temperatura do injetor foi de 165 °C, a do detector 183 °C e a do forno 90 °C, em "isoterme". Da cada amostra de vinho to-
maram-se 3 µl que foram injetados diretamente após receber 10% do volume de uma solução de metil-4 pentanol-2 a 1 g/l (padrão interno) e ter sido homogeneizado, conforme método descrito por Bertrand (1975).

A espectrofotometria de absorção atômica foi utilizada para a determinação dos cátions, sendo que o Ca, Mg, Mn, Fe e Cu foram dosados por absorção atômica, enquanto que o K, Na e Li por emissão de chama. O aparelho é da marca Perkin-Elmer, modelo 2380.

Serão realizados estudos de correlação entre teores de K e o pH dos vinhos, analisados de acordo com Bulton (1980).

O estudo restringiu-se ao aspecto analítico dos vinhos, uma vez que não foram efetuadas avaliações organoléticas dos mesmos.

RESULTADOS

Os resultados obtidos (Tabela 1) correspondem aos teores médios das análises clássicas dos vinhos analisados. Todos os vinhos analisados enquadram-se nos padrões analíticos estabelecidos por lei.

Uma comparação entre os resultados evidencia que os vinhos de Caxias do Sul diferenciam-se analiticamente dos demais principalmente porque apresentam valores médios mais elevados de extrato seco reduzido, pH, cinzas, alcalinidade das cinzas, I 420, turbidez e acidez volátil e mais baixos em álcool e anidrido sulfuroso livre e total. Já os vinhos de Bento Gonçalves, ao contrário, caracterizam-se por apresentar valores médios mais baixos em cinzas, I 420, turbidez e acidez total e mais elevados em álcool e anidrido sulfuroso livre e total. Os vinhos elaborados em Garibaldi, por sua vez, possuem teores médios mais baixos em acidez volátil e pH, enquanto que aqueles elaborados

TABELA 1. Características analíticas dos vinhos brancos em função de sua origem - análises clássicas

| Análises clássicas | Bento Gonçalves | | Caxias do Sul | | Garibaldi | | Farroupilha | |
|----------------------------------|-----------------|--------|---------------|--------|-----------|--------|-------------|--------|
| | Média | C.V.%* | Média | C.V.%* | Média | C.V.%* | Média | C.V.%* |
| Densidade (a 20 °C) | 0,9934 | - | 0,9936 | - | 0,9926 | - | 0,9922 | - |
| Teor alcoólico (% V/V) | 11,20 | 3,93 | 10,97 | 5,20 | 11,09 | 3,16 | 11,05 | 3,35 |
| Acidez total (meq/l) | 76,0 | 7,45 | 80,4 | 7,54 | 78,0 | 9,36 | 82,3 | 4,07 |
| Acidez volátil (meq/l) | 11,7 | 26,32 | 13,9 | 19,14 | 9,7 | 11,96 | 12,7 | 27,16 |
| pH | 3,22 | 3,42 | 3,34 | 2,69 | 3,22 | 4,66 | 3,30 | 4,55 |
| Extrato seco reduzido (g/l) | 17,6 | 10,40 | 17,9 | 4,86 | 17,2 | 8,72 | 16,8 | 8,57 |
| Relação álcool/extrato | 5,08 | 11,61 | 4,91 | 6,31 | 5,20 | 8,27 | 5,35 | 10,09 |
| Cinzas (g/l) | 1,45 | 20,00 | 1,82 | 15,38 | 1,57 | 28,03 | 1,63 | 28,83 |
| Alcalinidade das cinzas (meq/l) | 12,3 | 14,80 | 17,0 | 13,24 | 14,3 | 30,14 | 15,7 | 23,50 |
| I 420 | 0,07 | 57,14 | 0,20 | 30,00 | 0,08 | 37,5 | 0,09 | 22,22 |
| Anidrido sulfuroso total (meq/l) | 189,4 | 24,64 | 121,3 | 23,17 | 141,2 | 24,69 | 148,3 | 16,45 |
| Anidrido sulfuroso livre (meq/l) | 31,2 | 30,93 | 8,5 | 75,88 | 17,7 | 40,40 | 11,3 | 40,53 |
| Turbidez (F.T.U.)** | 1,6 | 18,75 | 5,3 | 77,36 | 3,3 | 35,45 | 4,4 | 31,82 |

* C.V.% - Coeficiente de Variação em percentagem.

** F.T.U. - Unidade Técnica de Formazina.

em Farroupilha caracterizam-se por apresentar valores médios mais baixos em extrato seco reduzido e densidade e mais elevados em acidez total e relação álcool/extrato. Valores elevados para o coeficiente de variação (C.V.%), evidenciam uma grande amplitude do elemento estudado nos vinhos da região.

Quanto aos ácidos orgânicos (Tabela 2), as maiores diferenças observadas foram no teor de ácido lático mais elevado nos vinhos de Caxias do Sul em comparação com aqueles dos demais municípios. Neste caso, também os vinhos de Bento Gonçalves caracterizam-se por apresentar menores teores médios de ácido málico e lático em relação aos demais vinhos, enquanto que os de Farroupilha indicam teores médios mais altos em ácido cítrico e tartárico, e os de Garibaldi em ácido málico.

Com relação aos compostos voláteis estudados, entre aqueles que apresentam maiores variações em função da origem dos vinhos aparece o metil-2 propanol-1 (isobutanol) (Tabela 3). Este componente é encontrado com teores médios bem superiores nos vinhos de Caxias do Sul, fato que os diferencia daqueles dos demais municípios. Os vinhos deste município apresentam também teores médios mais elevados em acetato de etila, metanol e metil-2 + metil-3 butanol-1 e, conseqüentemente, menor valor da relação metil-2 propanol-1/metil-2 + metil-3 butanol-1. Os vinhos de Garibaldi, por sua vez, possuem teores mais baixos em acetato de etila, metanol, propanol-1 e metil-2 propanol-1.

Os compostos voláteis estudados são considerados, normalmente, como sendo produtos secundários da fermentação alcoólica, exceção feita ao metanol que provém da desmetilação das pectinas pela ação da enzima pectin-metil esterase (Gnekow & Ough, 1976; Ribereau-Gayon et al., 1976). Estes componentes fazem parte dos compostos aromáticos dos vinhos e participam das características organoléticas dos mesmos.

A incidência dos fatores fermentativos na formação dos álcoois superiores dos vinhos é resumida no diagrama proposto por Shinohara (1984). Segundo a distribuição dos vinhos neste diagrama (Figura 1), a maioria dos de Caxias do Sul e algumas amostras de Farroupilha diferenciam-se dos demais por exibir teores mais elevados em álcoois superiores, possivelmente em função de alguns fatores que favoreceram a sua formação durante o período de fermentação.

Com referência ao metanol, os teores detectados nos vinhos brancos são iguais ou superiores aos valores médios de 24 mg/l indicados

TABELA 2. Ácidos orgânicos fixos dos vinhos brancos em função de sua origem

| Ácidos orgânicos (g/l) | Bento Gonçalves | | Caxias do Sul | | Garibáldi | | Farroupilha | |
|---------------------------|-----------------|--------|---------------|--------|-----------|--------|-------------|--------|
| | Média | C.V.%* | Média | C.V.%* | Média | C.V.%* | Média | C.V.%* |
| Tartárico | 1,6 | 22,5 | 1,7 | 17,1 | 1,7 | 27,6 | 1,8 | 16,1 |
| Málico | 0,8 | 61,6 | 0,9 | 102,2 | 1,2 | 77,3 | 0,9 | 75,6 |
| Lático | 1,9 | 43,7 | 3,6 | 20,6 | 2,0 | 36,0 | 2,6 | 53,8 |
| Cítrico** | 502 | 48,4 | 703 | 21,6 | 459 | 41,8 | 761 | 54,1 |

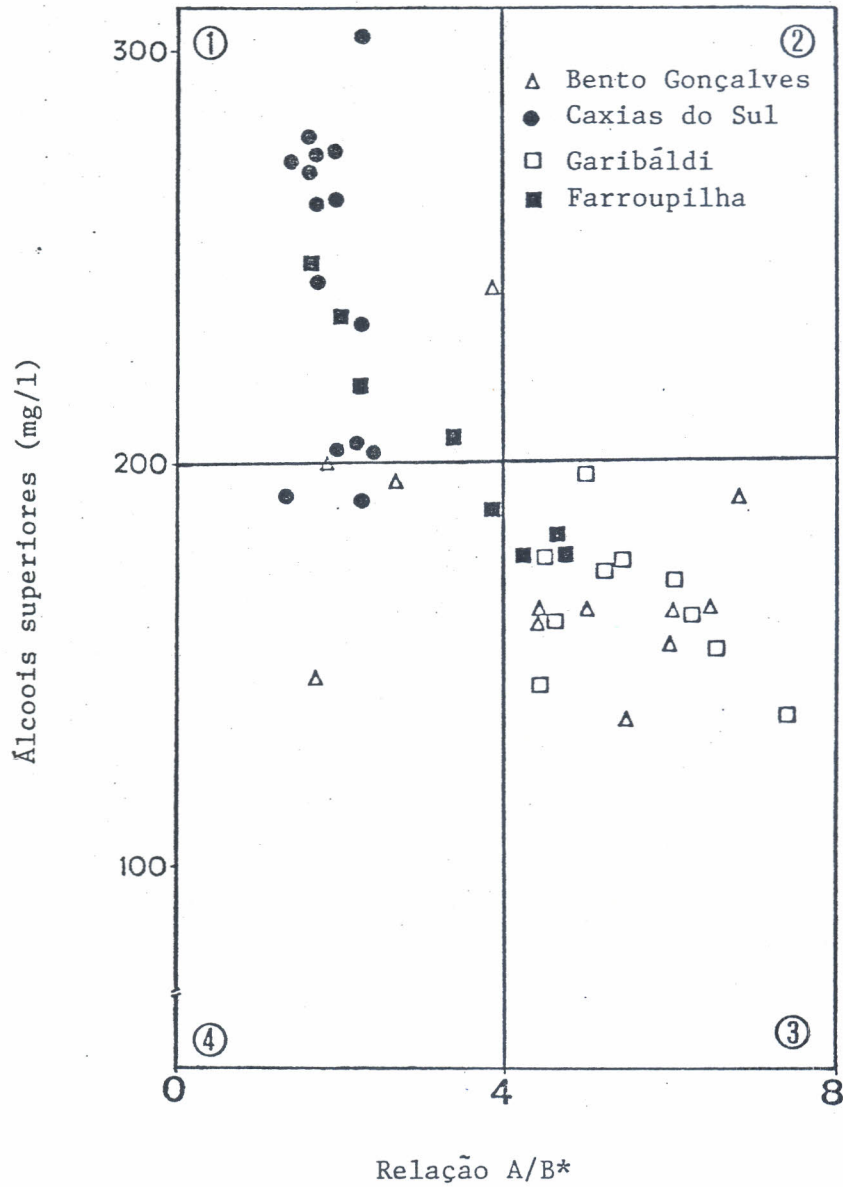
* C.V.% - Coeficiente de Variação em percentagem.

** Ácido cítrico - mg/l.

TABELA 3. Compostos voláteis dos vinhos brancos em função de sua origem

| Compostos voláteis (mg/l) | Bento Gonçalves | | Caxias do Sul | | Garibaldi | | Farroupilha | |
|--|-----------------|--------|---------------|--------|-----------|--------|-------------|--------|
| | Média | C.V.%* | Média | C.V.%* | Média | C.V.%* | Média | C.V.%* |
| Acetato de etila | 66,0 | 25,3 | 85,2 | 26,1 | 59,0 | 27,1 | 72,5 | 40,0 |
| Metanol | 28,1 | 30,2 | 38,6 | 26,9 | 24,0 | 16,6 | 30,2 | 30,3 |
| Propanol-1 | 14,4 | 21,5 | 14,3 | 17,5 | 11,9 | 16,5 | 14,0 | 24,9 |
| Metil-2 propanol-1 | 32,5 | 47,1 | 80,8 | 18,9 | 24,0 | 19,4 | 50,9 | 45,4 |
| Metil-2 + metil-3 butanol-1 | 126,2 | 19,1 | 154,2 | 15,8 | 129,1 | 10,1 | 141,8 | 5,2 |
| Soma dos álcoois superiores | 173,1 | 16,8 | 249,2 | 14,5 | 165,0 | 10,6 | 206,7 | 14,0 |
| Relação $\frac{\text{metil-2 propanol-1}}{\text{metil-2 + metil-3 butanol-1}}$ | 4,6 | 37,4 | 1,94 | 16,0 | 5,5 | 17,6 | 3,34 | 35,0 |

* C.V.% - Coeficiente de Variação em percentagem.



* Relação A/B = $\frac{\text{metil-2} + \text{metil-3 butanol-1}}{\text{metil-2 propanol-1}}$

- 1 e 2 = Condições de aerobiose e temperatura elevada (> 20 °C).
- 3 e 4 = Condições de anaerobiose e temperatura baixa (< 20 °C).
- 1 e 4 = Menor dose de anidrido sulfuroso e maior quantidade de nitrogênio.
- 2 e 3 = Maior dose de anidrido sulfuroso e menor quantidade de nitrogênio.

Figura 1. Distribuição dos vinhos, segundo sua orientação geográfica e as condições fermentativas que influenciam na formação dos álcoois superiores.

por Fenocchio & Mendes (1973) para os vinhos brancos de viníferas do Rio Grande do Sul.

Quanto aos cátions, sua quantidade nos vinhos é resultante da composição inicial do mosto, das técnicas de vinificação utilizadas, bem como das quantidades introduzidas através do contato do vinho com os materiais durante a fase de elaboração, conservação e envelhecimento.

Observando-se a Tabela 4, verifica-se que os cátions também diferenciam os vinhos de Caxias do Sul daqueles dos demais municípios. Assim, os vinhos brancos deste município caracterizam-se pelos teores médios mais altos em K, Mg, Fe e Cu e mais baixos em Na. Já os de Garibaldi apresentam teores médios mais baixos em K, Mn, Fe e Cu e mais elevados em Na, Ca e Li e os de Farroupilha indicam teores mais baixos em Mg e mais altos em Mn do que os dos outros municípios.

Os teores mais elevados de Fe são possivelmente devidos ao contato do vinho com este cátion em algum momento de sua elaboração ou conservação.

O teor em Na é utilizado para diferenciar os vinhos de algumas regiões cujos vinhedos se localizam próximos ao mar; as variações encontradas nos vinhos brancos analisados possivelmente referem-se mais à utilização de algumas bentonites de uso enológico.

Quanto ao Li, ele é encontrado de maneira constante nos vinhos em concentrações sempre inferiores a 50 $\mu\text{g/l}$ (Medina & Sudraud, 1979); os teores médios de Li (6,8 a 12,2 $\mu\text{g/l}$) para os vinhos da região correspondem, portanto, aos valores indicados por estes autores.

Quanto ao Ca, Mg e K, seus teores nos vinhos estariam relacionados com o teor alcoólico e o equilíbrio iônico dos mesmos.

A correlação existente entre o teor de K e o pH dos vinhos brancos analisados é indicada na Figura 2.

CONCLUSÕES

Os resultados analíticos das amostras de vinhos brancos provenientes de quatro municípios da MRH 311 revelam diferenças numéricas importantes na sua constituição química; entretanto, considerando as características dos vinhos estudados, onde se conhece a origem de elaboração, mas não a da matéria-prima, nos limitaremos a relacionar es-

TABELA 4. Teor de cátions dos vinhos brancos em função de sua origem

| Cátions (mg/l) | Bento Gonçalves | | Caxias do Sul | | Garibaldi | | Farroupilha | |
|-------------------|-----------------|--------|---------------|--------|-----------|--------|-------------|--------|
| | Média | C.V.%* | Média | C.V.%* | Média | C.V.%* | Média | C.V.%* |
| K | 672,0 | 17,6 | 762,0 | 19,2 | 506,0 | 34,4 | 709,0 | 37,3 |
| Na | 30,5 | 85,2 | 23,5 | 86,8 | 48,6 | 59,9 | 31,1 | 148,6 |
| Ca | 82,5 | 17,6 | 88,9 | 20,6 | 99,3 | 18,0 | 80,9 | 13,6 |
| Mg | 67,8 | 5,0 | 72,1 | 10,1 | 67,4 | 8,2 | 49,5 | 8,5 |
| Mn | 2,1 | 14,3 | 2,1 | 9,5 | 1,8 | 27,8 | 2,5 | 32,0 |
| Fe | 5,1 | 37,3 | 6,1 | 52,5 | 3,2 | 62,5 | 4,0 | 72,5 |
| Cu | 0,3 | 33,3 | 0,8 | 87,5 | 0,1 | 100,0 | 0,4 | 100,0 |
| Li** | 7,7 | 64,9 | 6,8 | 50,0 | 9,2 | 40,2 | 6,8 | 25,0 |

* C.V.% - Coeficiente de Variação em percentagem.

** Li - $\mu\text{g/l}$.

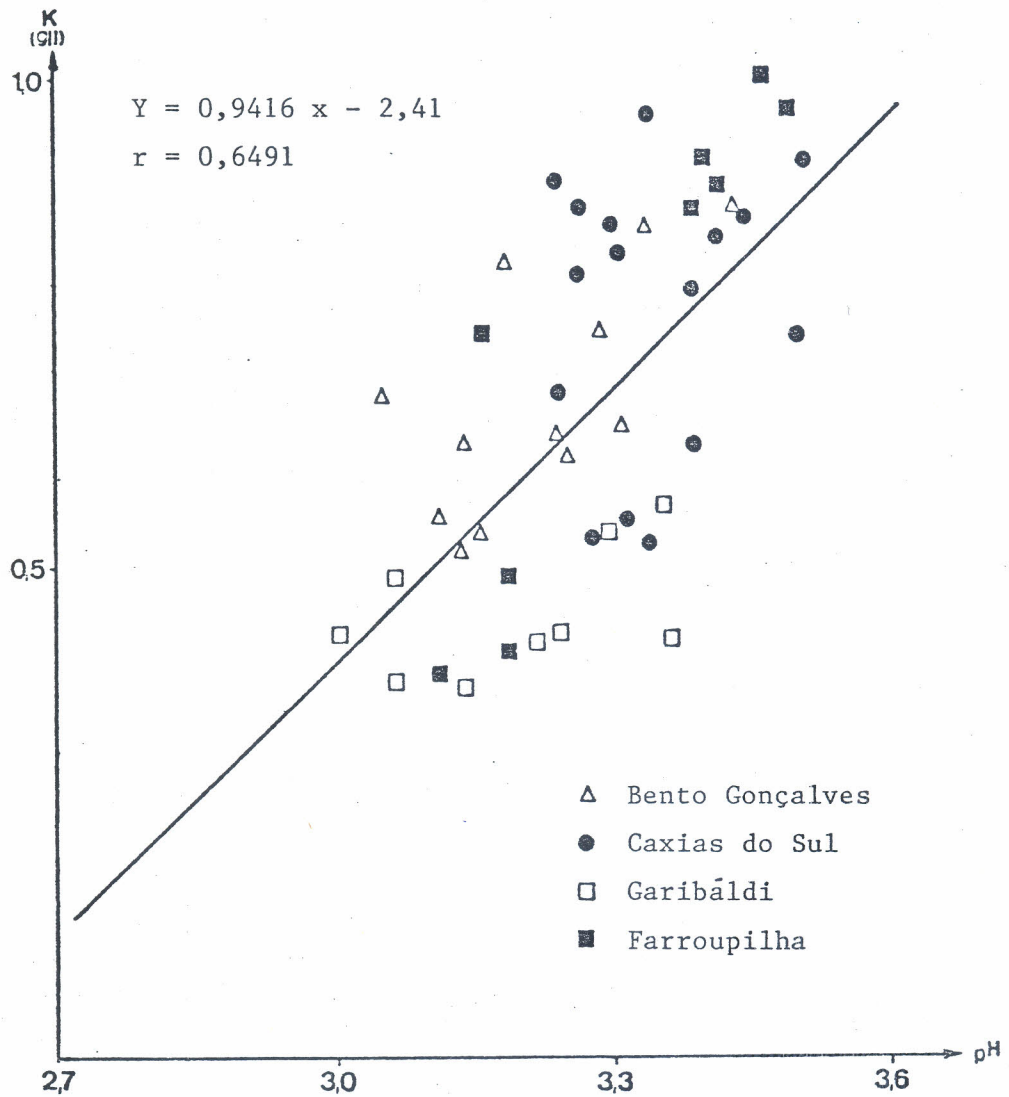


Figura 2. Distribuição dos vinhos brancos analisados em função do teor de K e do pH dos mesmos.

sas diferenças somente à tecnologia utilizada por ocasião da vinificação.

Entre os principais fatores tecnológicos responsáveis por estas variações, aparecem: o sistema de obtenção do mosto (esmagamento, desengaçamento e prensagem da uva), o modo e a intensidade de sua clarificação, as condições fermentativas (temperatura, levedura, oxigenação, teor de nitrogênio e anidrido sulfuroso) e os tratamentos utilizados para a clarificação e estabilização dos vinhos (colagens, refrigeração, filtrações).

Os valores obtidos indicam duas tendências tecnológicas distintas na elaboração de vinhos brancos da região; uma caracterizada pelos vinhos de Caxias do Sul (com maior intensidade de cor, extrato, cinzas, cátions, álcoois superiores e pH) e outra representada por aqueles de Bento Gonçalves e Garibaldi com teores mais baixos destes componentes.

Outros trabalhos serão necessários para estudar a relação existente entre a uva (origem, cultivar e qualidade), a composição química e a qualidade dos vinhos brancos da MRH 311. Para isto, uma outra metodologia deverá ser utilizada e novos parâmetros analíticos determinados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração dos Engs.-Agrs. Fayez Rosek, Clóvis Mello e Gelson Suzin e do Técnico Mauro Carlotto, Chefes dos Laboratórios de Enologia da Secretaria da Agricultura dos municípios de Bento Gonçalves, Caxias do Sul, Farroupilha e Garibaldi, respectivamente, por terem fornecido as amostras de vinhos que foram analisadas.

BIBLIOGRAFIA CITADA

- AMERINE, M.A. & OUGH, C.S. Analisis de vinos y mostos. Zaragoza, Editorial Acribia, 1974. 158p.
- BERTRAND, A. Recherches sur l'analyse des vins par chromatographie en phase gazeuse. Bordeaux, Université de Bordeaux, 1975. 291p. Thèse-Docteur d'État en Sciences.

- BOULTON, R. The general relationship between potassium, sodium and pH in grape juice and wine. Am. J. Enol. Vitic., 31(2):181-6, 1980.
- FENOCCHIO, P. & MENDES, M. Teores de metanol em alguns vinhos gaúchos. Pelotas, Ministério da Agricultura, Departamento Nacional de Pesquisa Agropecuária, Instituto de Pesquisas Agropecuárias do Sul, 1973. (Boletim Técnico, 83).
- GNEKOW, B. & OUGH, C.S. Methanol in wines and musts: source and amounts. Am. J. Enol. Vitic., 27(1):1-6, 1976.
- MEDINA, B. & SUDRAUD, P. Teneur des vins en lithium. Am. Fals. Exp. Chim., 72(772):65-71, 1979.
- RIBEREAU-GAYON, J.; PEYNAUD, E.; RIBEREAU-GAYON, P. & SUDRAUD, P. Traité d'Oenologie. Sciences et techniques du vin. Paris, Dunod, 1976. v.1.
- SHINOHARA, T. L'importance des substances volatils du vin. Formation et effects sur la qualité. Bull. O.I.V., 57(641/642):606-8, 1984.