



O SO₂ EM MOSTOS E VINHOS. A SUA AÇÃO ANTISSÉTICA, ANTIOXIDANTE E ANTIOXIDÁSICA

Atualmente, em enologia, existe uma tendência para a redução do uso de SO₂ nos processos de vinificação. Vários autores propuseram novas abordagens para obter uma redução significativa dos sulfitos nos vinhos, como o uso de aditivos alternativos e/ou métodos físicos inovadores. Apenas alguns aditivos alternativos foram já autorizados na vinificação, enquanto novos processos físicos apenas foram testados a nível experimental. No entanto, com base no conhecimento atual, nenhum destes métodos se mostrou capaz de substituir completamente o SO₂. Para melhor enquadrar e delinear estratégias de redução do SO₂ em vinificação, fazemos neste artigo uma introdução às suas propriedades químicas mais importantes.

Paulo J.F. Cameira dos Santos

Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária



Introdução à química do SO₂

O dióxido de enxofre é uma molécula polar, a avaliar pelo seu elevado momento dipolar (facto que se reflete, por exemplo, na fácil liquefação do SO₂, que ocorre a -10 °C). A polaridade é uma consequência do facto de a molécula ser não linear. O SO₂ é também um caso típico de ressonância, dado não haver uma forma única de “dispor” os eletrões na molécula que satisfaça inteiramente todas as propriedades químicas observadas^[1]. A explicação para este facto é a seguinte. O átomo de enxofre, tal como o

de oxigénio, tem seis eletrões na camada mais externa, o que totaliza 18 eletrões nesta camada, para a molécula de SO_2 . A Figura 1 representa as 4 formas pelas quais estes 18 eletrões podem ser dispostos nesta molécula.

Segundo Sienko & Plane (1969), nem a fórmula (1) nem a fórmula (2) são consistentes com os factos experimentais. De facto, o que as fórmulas (1) e (2) nos indicam é que a molécula de SO_2 tem uma (curta) dupla ligação $\text{S}=\text{O}$ e uma longa ligação simples $\text{S}-\text{O}$. Segundo estes autores, os dados experimentais dizem que as duas ligações têm exatamente o mesmo comprimento. A fórmula (3) é excluída por conter eletrões desemparelhados, o que conduz a moléculas paramagnéticas, o que não é o caso do SO_2 . A fórmula (4) é tradicionalmente excluída pela conveniência em manter a inviolabilidade da regra do octeto.

Em química, a situação na qual nenhuma fórmula é compatível, por um lado, com as propriedades observadas e, por outro, com a regra do octeto é descrita como ressonância. A molécula de SO_2 é por vezes descrita por uma combinação das fórmulas (1) e (2), mas a maneira mais correta de o fazer é dizer que a distribuição eletrónica real é dita como “híbrido de ressonância”. Isto não quer dizer que a molécula não tenha uma estrutura na realidade, como pode sugerir o termo “ressonância”. As propriedades de um híbrido de ressonância não oscilam entre as propriedades de uma das fórmulas componentes para outra. As propriedades são fixas e são as da estrutura híbrida real.

Importa agora olhar para outras moléculas contendo enxofre e de estrutura próxima do SO_2 .

A estrutura molecular de algumas oxo-espécies de enxofre está representada na Figura 2.

Em solução aquosa, as formas tautoméricas geralmente aceites para o ácido sulfuroso estão representadas na Figura 3.

Efetivamente, em produtos alimentares, o SO_2 encontra-se e atua geralmente em meios aquosos, pelo que é importante olhar de forma mais atenta para este meio específico^[3].

O dióxido de enxofre é extremamente tóxico para os organismos inferiores como os fungos, o que

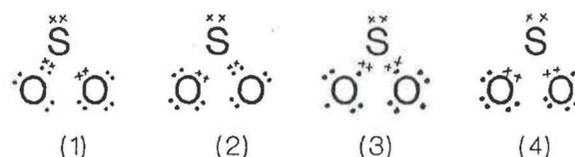


Figura 1 – Fórmulas possíveis de distribuição dos 18 eletrões das camadas mais externas, na molécula de dióxido de enxofre^[1].

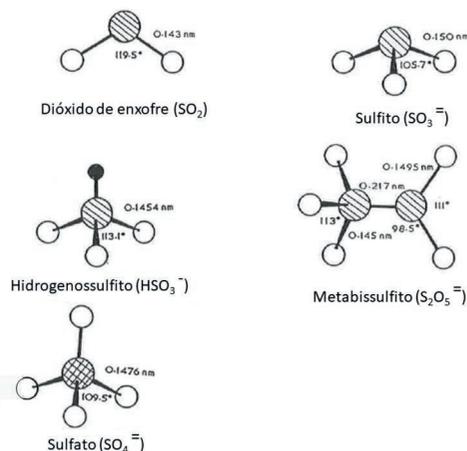


Figura 2 – Estruturas moleculares de algumas oxo-espécies de enxofre (IV) (dióxido de enxofre, sulfito, hidrogenossulfito, metabissulfito) e de enxofre (VI) (sulfato). Extraído de ^[2].



Figura 3 – Formas tautoméricas geralmente aceites para o ácido sulfuroso, H_2SO_3 , em solução aquosa^[4].

explica a sua larga utilização nas indústrias agroalimentares como antisséptico. É muito solúvel na água, dando origem a soluções ácidas, contendo cerca de 5% de ácido sulfuroso. Este ácido é fraco e diprótico, formando duas séries de sais: os sulfitos (como o Na_2SO_3), que dão soluções levemente básicas devido à hidrólise do SO_3^- e os hidrogenossulfitos (como o NaHSO_3), que dão soluções levemente ácidas devido à dissociação do HSO_3^- . A adição de ácidos concentrados quer aos sulfitos quer aos bis-

sulfitos liberta SO_2 , o que é uma forma conveniente de produzir SO_2 em laboratório. Este fenómeno também explica o motivo pelo qual, em vinificação, os sais de bissulfito são muito utilizados como forma prática e fácil de produzir SO_2 , dado que o vinho, sendo um meio ácido, provoca a libertação de SO_2 a partir destes sais.

Sulfitos, hidrogenossulfitos e o ácido sulfuroso são agentes redutores (fracos) e são facilmente oxidáveis a sulfatos, embora esta reação seja por vezes lenta^[1].

O SO_2 em enologia – Generalidades

A uva é um fruto ácido, variando o seu pH, em estado de maturação, entre 2,8 e 4,1 (consoante a variedade da uva e as condições edafoclimáticas). Devido à grande diversidade de solutos presentes em mostos e vinhos (este último também caracterizado pela presença de etanol), a força iónica assume particular significado nestes meios^[4].

O dióxido de enxofre é utilizado principalmente no vinho como agente antisséptico contra microrganismos, como agente antioxidante e como inibidor de enzimas^[5]. No mosto da uva, o SO_2 reduz a oxidação e a carga microbiana total, favorecendo a seleção de *Saccharomyces cerevisiae*, reduzindo assim o risco de processos de fermentação a decorrer em paralelo, portanto não desejados nem controlados. Após a fermentação malolática, o uso de SO_2 visa eliminar bactérias de deterioração, como bactérias do ácido láctico e do ácido acético, e leveduras como *Brettanomyces/Dekkera*, responsáveis por defeitos sensoriais relacionados com a produção de fenóis voláteis^[6]. Os sulfitos também oferecem proteção contra o oxigénio atmosférico que se dissolve no mosto de uva e no vinho durante as operações de vinificação. As reações de oxidação podem afetar positiva ou negativamente a qualidade do vinho, com base na sua composição e na eventual exposição ao oxigénio durante a vinificação. Os sulfitos, como o SO_2 molecular, os iões bissulfito HSO_3^- e/ou o SO_2 combinado podem interferir neste processo. Por exemplo, o SO_2 é eficaz na prevenção da degradação de numerosas moléculas envolvidas nos aromas e na cor do vinho, enquanto a forma HSO_3

pode inibir enzimas oxidativas nos mostos, assim como prevenir o escurecimento oxidativo em vinhos brancos^[7].

O SO_2 também pode reagir com quinonas, reduzindo-as e regenerando assim os fenóis correspondentes que lhe deram origem (Figura 7)^[8,9].

O caso particular da redução das quinonas e a proteção dos compostos aromáticos

Tendo, portanto, capacidade para reduzir as quinonas, o SO_2 tem além disso capacidade de reagir com os aldeídos, em particular o acetaldeído, com efeitos positivos na redução da perceção sensorial de defeitos típicos da oxidação^[9].

As quinonas são cetonas cíclicas conjugadas possuindo, portanto, dois grupos cetónicos. Assim, é previsível que reajam com o SO_2 , como qualquer cetona, tal como se apresenta no esquema da Figura 4. Durante esta reação, a quinona é reduzida a hidroquinona, um processo que envolve a captação de dois eletrões ao agente redutor (o SO_3^-).

Em produtos alimentares, as quinonas mais importantes são as formadas pela oxidação enzimática dos orto-difenóis, conforme o esquema da Figura 5.

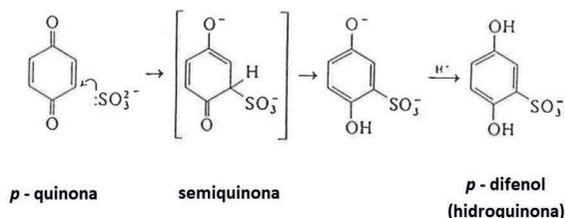


Figura 4 – Ataque nucleofílico do SO_3^- a uma cetona cíclica (p -quinona) em solução hidroalcoólica.

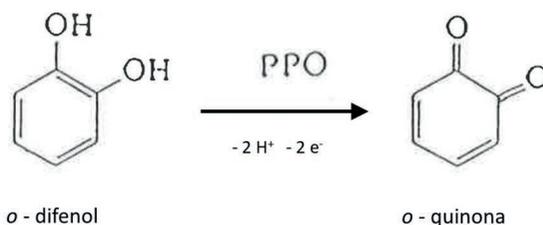


Figura 5 – Oxidação enzimática de um composto fenólico (a sigla PPO designa uma enzima polifenoloxidase, por exemplo, a tirosinase ou a lacase).

Os passos intermédios desta reação estão representados na Figura 6.

Portanto, a redução das quinonas pelo SO_2 para voltar a originar difenóis é um fator a ter em consideração em tecnologia alimentar. No caso dos vinhos brancos, quando é desaconselhável a presença de coloração amarelo “dourado” ou “torrado” que as quinonas lhes conferem (denunciando a oxidação subjacente a que o vinho foi sujeito), a redução destas pelo SO_2 pode ser uma propriedade útil deste aditivo em enologia^[10]. Este conjunto de reações está representado na Figura 7.

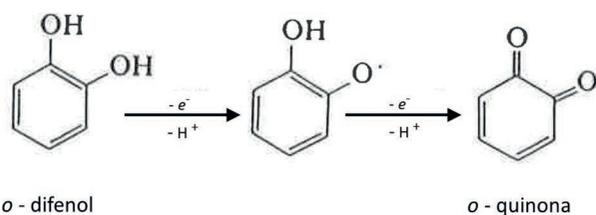


Figura 6 – Detalhe da oxidação enzimática de um composto fenólico.

Alguns aspetos negativos relacionados com o uso exagerado de SO_2

O SO_2 e o sulfureto de hidrogénio (H_2S) são produzidos naturalmente pelas leveduras, durante a via metabólica de assimilação do enxofre, a um nível que difere em função da estirpe. Portanto, o uso descontrolado de sulfitos como conservante pode conferir ao vinho um aroma negativo de ovos podres, geralmente associado ao H_2S e aos compostos de tiol^[11,12], além de inibir a fermentação malolática e representar um risco para a saúde humana. Alguns compostos derivados do SO_2 também afetam negativamente a saúde humana, causando sintomas como urticária, angioedema, dermatite, diarreia, dor abdominal, broncoconstrição e anafilaxia em indivíduos sensíveis. A toxicidade e o potencial alergénico do SO_2 também são preocupantes, uma vez que este composto é amplamente utilizado como conservante em muitos alimentos e acumula-se no organismo humano^[11,12].

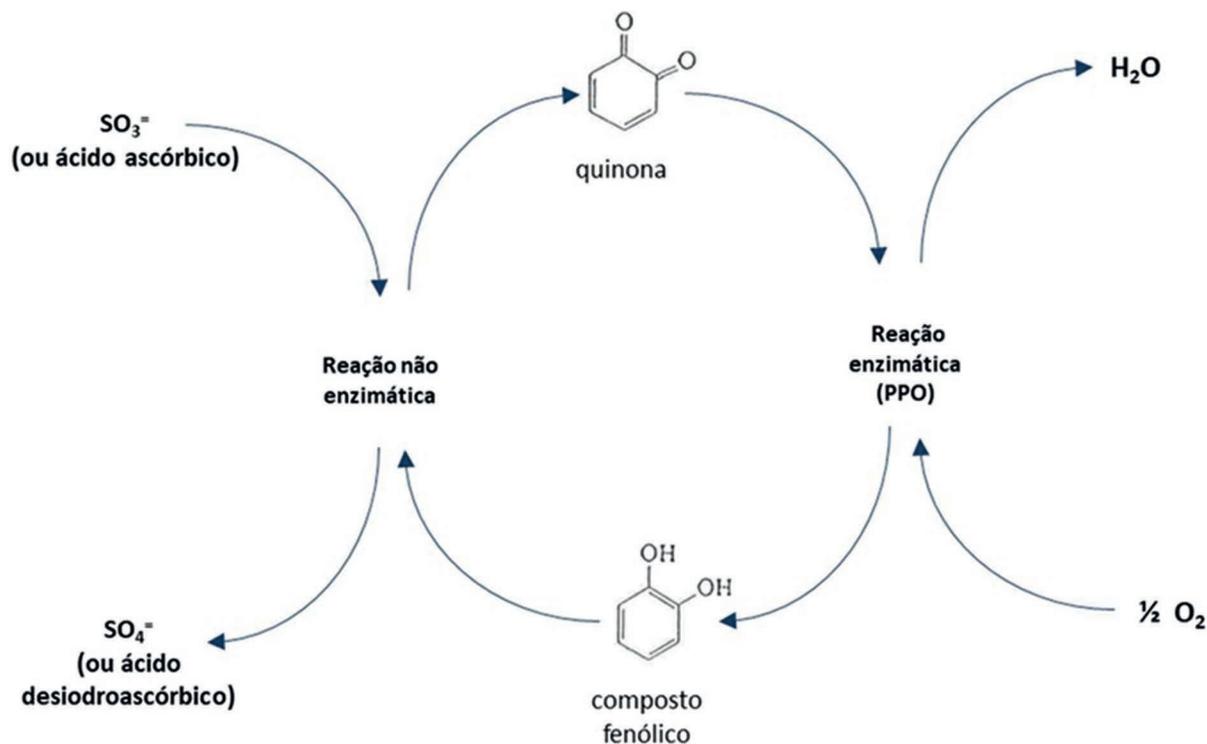


Figura 7 – Redução das quinonas aos compostos fenólicos que lhes deram origem, por ação do SO_2 ou do ácido ascórbico.

Conclusões

Tendo em consideração estes aspetos, a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabeleceu um valor para a ingestão diária aceitável (IDA) de SO₂ de 0,7 mg/kg de peso corporal, e a legislação da União Europeia exige que a indicação “contém sulfitos” seja mencionada no rótulo se o total de SO₂ contido no vinho for superior a 10 mg/L (Diretiva 2003/89/CE). Por todas estas razões, os compostos de enxofre representam um dos parâmetros mais importantes na determinação da aceitabilidade para a comercialização do vinho^[12]. Portanto, a tendência geral é reduzir o uso de SO₂ nos processos de vinificação. Recentemente, vários autores propuseram novas abordagens desenhadas para obter uma redução significativa dos sulfitos nos vinhos, como o uso de aditivos alternativos e métodos físicos inovadores^[6, 13]. Apenas alguns aditivos alternativos já foram autorizados na vinificação, enquanto outros sistemas foram apenas testados a nível experimental^[6]. No entanto, com base no conhecimento atual, nenhum destes métodos se mostrou capaz de substituir completamente o SO₂. Embora as diretrizes relatadas na resolução OIV-OENO 631-2020^[11] da Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV) possam ajudar os produtores de vinho a limitar a presença de SO₂ no vinho, são necessários mais estudos para definir práticas de vinificação adequadas sem o uso deste conservante. ☹

Bibliografia

- [1] Sienko, M.J. & Plane, R.A. (1969). *Chemistry: principles and properties*. McGraw-Hill, London.
- [2] Wedzicha, B.L. (1984). *Chemistry of Sulphur dioxide in foods*. Elsevier Applied Science Publishers, London.
- [3] Cameira dos Santos, P.J. & Curvelo Garcia, A.S. (1988). O dióxido de enxofre em vinhos do Alentejo. Comunicação oral ao 1.º Simpósio da Vitivinicultura do Alentejo. Évora, Maio de 1988. In: *Livro de Atas do 1º Simpósio da Vitivinicultura do Alentejo*, p. 277.
- [4] Ribéreau-Gayon, J. et al. (1972). *Traité d’Oenologie: Sciences et Techniques du vin*. Tome 4. Dunod (Ed.), Paris.
- [5] Cameira dos Santos, P.J. (1988). O dióxido de enxofre em enologia. Trabalho de síntese apresentado em Pro-

- vas Públicas de Acesso à Categoria de Assistente de Investigação. Edição INIA, Dois Portos, 1990.
- [6] Lisanti, M.T. et al. (2019). Alternative methods to SO₂ for microbiological stabilization of wine. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, **18**:455–479.
- [7] Du Toit, W.J. et al. (2006). Oxygen in must and wine: A review. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, **27**:76–94.
- [8] Danilewicz, J.C. et al. (2008). Mechanism of interaction of polyphenols, oxygen, and sulfur dioxide in model wine and wine. *Am. J. Enol. Vitic.*, **59**:128–136.
- [9] Waterhouse, A.L. & Laurie, V.F. (2006). Oxidation of wine phenolics: A critical evaluation and hypotheses. *Am. J. Enol. Vitic.*, **57**:306–313.
- [10] Dubernet, M. (1974). *Recherches sur la tyrosinase de Vitis vinifera et la lacase de Botrytis cynerea. Applications technologiques*. Thèse Doctorale 3^{ème} Cycle, Université de Bordeaux II.
- [11] The General Assembly of OIV (2020). Review of Practices for the Reduction of SO₂ Doses Used in Winemaking; OIV-OENO 631-2020. In: *Proceedings of the International Organization of Vine and Wine General Assembly (OIV), Video Conference, 26 November 2020*.
- [12] Komarnisky, L.A. et al. (2003). Sulfur: Its clinical and toxicologic aspects. *Nutrition*, **19**:54–61.
- [13] Raposo, R. et al. (2016). Effect of hydroxytyrosol on quality of sulfur dioxide-free red wine. *Food Chem.*, **192**:25–33.