

O VINHO E SUA COMPOSIÇÃO. ORIGEM E ESTRUTURA DOS SEUS CONSTITUINTES COLOIDAIIS

iStock



O vinho é o resultado da transformação de materiais vegetais (bagas de uva) por microrganismos (leveduras, bactérias lácticas), após certas operações mecânicas, das quais as principais são o esmagamento, desengace e prensagem. A diversidade das castas, a influência do “terroir” e do clima, o método de vinificação (branco, tinto, com ou sem engaços, etc.), o tipo de casta de levedura para fermentação alcoólica, constituem um conjunto de fatores que explicam a diversidade e complexidade dos vinhos.

Paulo J.F. Cameira dos Santos¹, Hélder Cunha²

¹ Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária



² Casca Wines



1. O vinho – Generalidades

Os principais constituintes coloidais e não coloidais mais frequentemente encontrados nos vinhos estão descritos na Tabela 1. São originários do cacho de uva ou segregados por leveduras, bactérias e fungos. Em geral, um bom conhecimento da composição do vinho pode ajudar na escolha do processo de clarificação mais adequado. O nível de clarificação a ser alcançado nem sempre é o mesmo, dependendo do tipo de vinho, do seu estágio de evolução e do seu destino. Por exemplo, para alguns vinhos velhos não é necessária nenhuma clarificação, enquanto que para vinhos jovens, destinados rapidamente ao mercado, uma clarificação cuidadosa é necessária^[1]. As variações na filtrabilidade encontradas de um vinho para outro refletem diferenças de composição, uma vez que os vários solutos, especialmente a matéria coloidal, desempenham um papel fundamental nos mecanismos de transferência de massa (bem como a matéria não coloidal). Essas va-

Tabela 1 – Partículas coloidais e não coloidais tipicamente encontradas nos vinhos (adaptado de ^[3] e ^[4])

Constituintes		Concentrações (g/l)	Tamanho aproximado (µm)
Água		750–900	10 ⁻⁴
Etanol		72–120	10 ⁻⁴
Extrato seco		15–30	10 ⁻³
Polióis (incluindo glicerol)		5–20	10 ⁻³
Ácidos orgânicos	Tartárico	1,5–5 e +	10 ⁻³
	Málico	0–4	10 ⁻³
	Cítrico	0–0,5	10 ⁻³
	Lático	0–5	10 ⁻³
	Outros	0–4	10 ⁻³
Sais minerais		1,5–4	10 ⁻³
Catiões	Potássio	1 e +	10 ⁻³
	Cálcio	0,08–0,14	10 ⁻³
Aniões	Sulfato	0,1–0,4	10 ⁻³
	Fosfato	0,07–0,7	10 ⁻³
Matéria azotada	Péptidos	0,07–0,7	10 ⁻²
	Proteínas	0,02–0,04	10 ⁻² a 10 ⁻¹
Polissacáridos		0,6–0,7	10 ⁻² a 10 ⁻¹
Polifenóis	Antocianinas	0,2–0,5	10 ⁻²
	Taninos	1–3	10 ⁻² a 10 ⁻¹
Cristais de bitartrato			5×10 ⁻¹ a 1
Bactérias			5×10 ⁻¹ a 7×10 ⁻¹
Leveduras			1 a 3
Kieselguhr, fibras e detritos			5×10 ¹ a 10 ²

riações de composição são em grande parte determinadas pela matéria-prima (casta), pelo método de vinificação e pelas variações climáticas anuais. Outras variações podem ocorrer durante a fermentação alcoólica e malolática, bem como durante os tratamentos finais (colagens, centrifugações)^[2].

2. Polissacáridos da uva e do vinho

2.1. Generalidades

As plantas são compostas por células cuja parede celular é rica em hidrato de carbonos, uma carac-

terística pela qual se distinguem das células animais^[5]. De facto, as plantas têm tecidos cuja parede desempenha um papel estrutural e morfológico importante. A parede dos tecidos jovens é essencialmente composta por duas partes: a lamela média e a parede primária (Figura 1). A parede secundária só é formada em alguns tecidos quando o crescimento celular cessa (por exemplo, no caso da madeira) e consiste na acumulação progressiva na parede secundária de celulose, hemiceluloses e lignina. Do ponto de vista químico, as paredes celulares podem conter, dependendo do seu tipo (primárias ou secundárias), polissacáridos, lignina e proteínas.

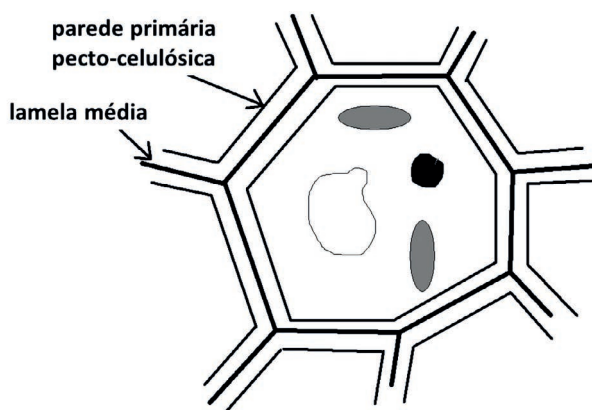


Figura 1 – Esquema de uma célula vegetal jovem. Extraído de ^[5].

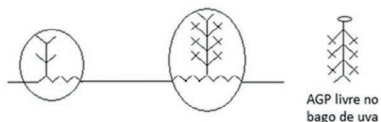
Os polissacáridos das paredes constituem um grupo de compostos complexos, classicamente divididos em pectinas, hemiceluloses e celulose. Nas paredes celulares dos frutos, as pectinas (ou pectatos) são predominantes. Durante os processos de transformação dos frutos, a compartimentação celular é rompida e as macromoléculas de hidrato de carbono são submetidas à ação de enzimas hidrolíticas, resultando na sua degradação. Em tecnologia alimentar, os produtos da degradação enzimática da parede pectocelulósica são encontrados nos derivados de frutas na forma de macromoléculas de hidrato de carbono.

A presença de polissacáridos nos sumos de frutas e seus derivados é conhecida há muito tempo. Antes da sua estrutura química ser elucidada, os enólogos dividiram os polissacáridos do vinho provenientes

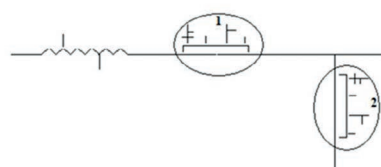
da uva em “gomas” e “pectinas” (respetivamente, para polissacáridos maioritariamente neutros e maioritariamente ácidos), enquanto os polissacáridos libertados no meio por microrganismos foram designados “mucilagens”.

O tipo e a quantidade de polissacáridos originários da uva (Figura 2) e solubilizados no vinho dependem muito do método de vinificação utilizado.

Polissacáridos neutros livres e associados às pectinas nativas



Inserção das frações ramnogalacturónicas no seio das pectinas nativas



1 – o RG-II está integrado no polímero poligalacturónico principal
2 – o RG-II constitui uma ramificação

Legenda:

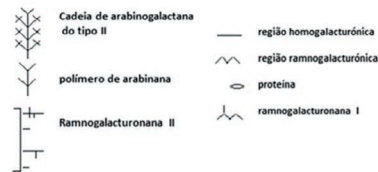


Figura 2 – Origem dos polissacáridos da uva ^[4].

Em geral, os métodos de vinificação com maceração resultam em vinhos mais ricos em macromoléculas de polissacáridos. O uso de preparações enzimáticas comerciais na vinificação também é possível melhorar e acelerar a degradação da parede celular, e consequentemente influenciar a composição polissacarídica do vinho obtido, tornando-o mais rico em polissacáridos.

2.2. Polissacáridos do vinho provenientes da uva

Na uva, a estrutura das pectinas nativas é essencialmente a seguinte (Figura 2):

- Longas cadeias de resíduos de ácido galacturónico ligados em α -(1→4) e parcialmente esterificados por metanol ou ácido acético constituem as regiões homogalacturónicas ou regiões lisas.

- Regiões que alternam com as anteriores, onde a inserção de resíduos de L-ramnopiranosídeos substituídos por cadeias laterais constituídas principalmente de açúcares neutros, induzem curvas pécticas na cadeia, formando as regiões ramnogalacturónicas ou regiões eriçadas.

As enzimas celulares responsáveis pela degradação das pectinas nativas da uva são, de acordo com o seu modo de ação, as endo-poligalacturonases, as pectina-metil-esterases ou as pectina-liases. As regiões ramnogalacturónicas e as cadeias laterais neutras são insensíveis à ação dessas enzimas e, portanto, são encontradas intactas no vinho, dado que “sobreviveram” à ação das enzimas nas fases pré-fermentativas.

a) Polissacáridos Maioritariamente Neutros

Arabinanas

São constituídas por uma cadeia principal de resíduos de arabinofuranose ligados em α -(1→5), ramificada no carbono 3 por unidades de arabinofuranose monoméricas.

Belleville *et al.* (1991)^[6], durante a análise da matéria orgânica adsorvida numa membrana mineral encrustada após um teste de microfiltração de um vinho tinto, relataram a presença de uma arabinana linear ligada em α -(1→5) e muito fracamente substituída por resíduos de arabinose em C3. Esse polímero insolúvel é provavelmente produzido durante a vinificação pela hidrólise enzimática dos resíduos de arabinose ligados em α -(1→3) na cadeia principal da arabinana anteriormente descrita. Essas longas cadeias tornam-se completamente lineares, tornando-as insolúveis e conferindo-lhes uma tendência acentuada à formação de turbidez e colmatção das superfícies de filtração.

Arabinogalactanas Tipo II (AGP-II)

As arabinogalactanas Tipo II^[4] têm em comum um núcleo de galactana β -(1→3)-D ramificada no carbono 6 por cadeias externas de galactose ligadas em (1→6). Essas cadeias laterais são fortemente substituídas nos carbonos 3 e 4 por resíduos de arabinose. Esse núcleo polissacarídico está associado a proteínas, daí o nome de arabinogalactana-proteína (AGP). Essa estrutura complexa e altamente

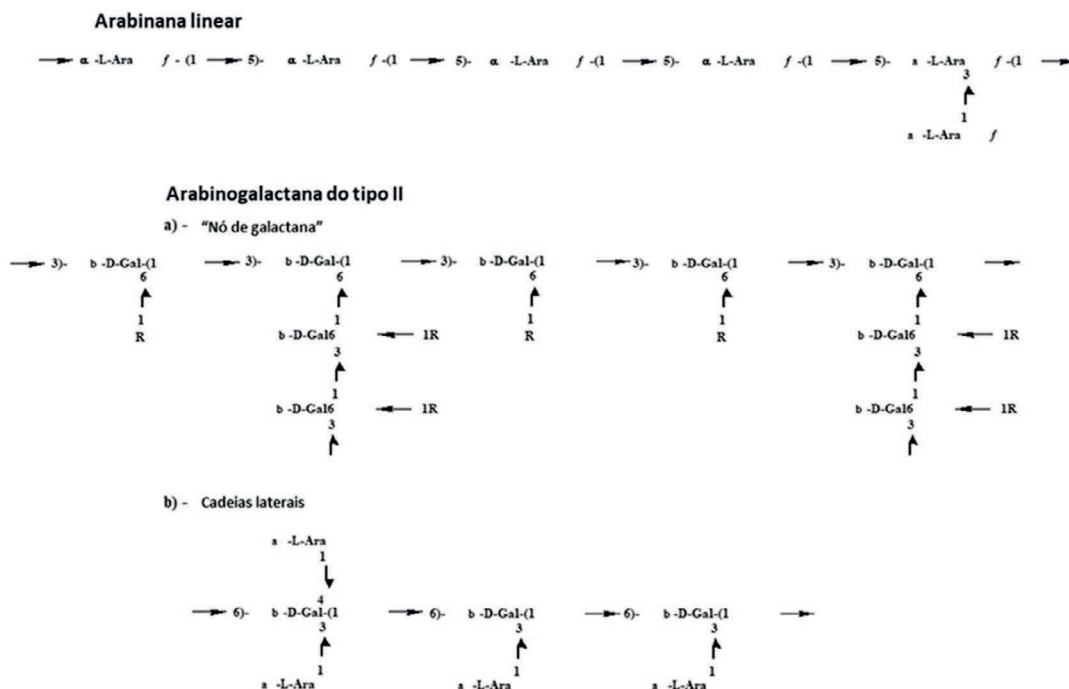


Figura 3 – Polissacáridos do vinho maioritariamente neutros ^[4].

ramificada, conferindo uma aparência globular a essas moléculas, está mais ou menos ligada a cadeias ramnogalacturônicas, o que explica as variações nos teores de ácidos urônicos e ramnose, dependendo da molécula considerada. Além disso, a quantidade de proteína é variável, mas permanece baixa e inferior a 10% do peso seco. O conjunto de AGP representa entre 30 e 40% dos polissacáridos solúveis do vinho.

b) Polissacáridos Maioritariamente Ácidos

Ramnogalacturonanas I (RG-I)

São estruturas relativamente simples, compostas pela alternância de uma cadeia de resíduos de ramnose com resíduos de ácido galacturônico. A ramnose serve como ponto de ramificação para cadeias laterais contendo arabinanas e arabinogalactanas. Os RG-I são degradados por enzimas com atividade ramnogalacturonase. Este tipo de molécula ainda não foi formalmente identificado no vinho até ao momento, dado que, ao serem degradadas enzimaticamente nas fases pré-fermentativas, já não estão presentes no vinho.

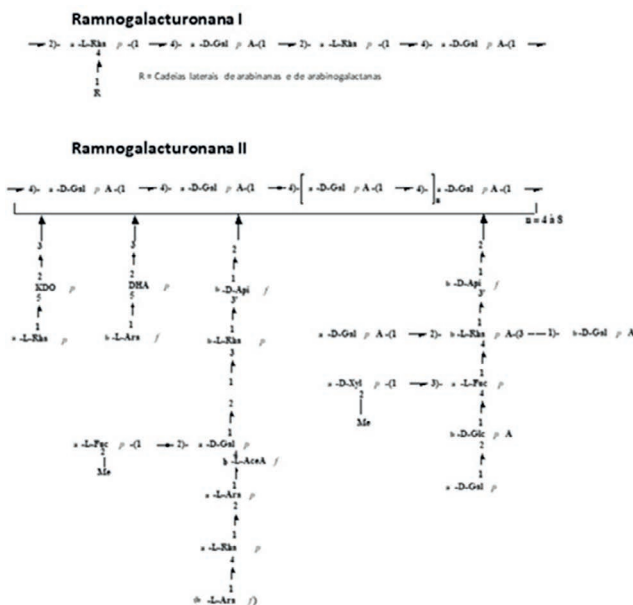


Figura 4 – Polissacáridos do vinho maioritariamente ácidos [4].

Ramnogalacturonanas II (RG-II)

São moléculas pectínicas de estrutura muito complexa, compreendendo uma região homogalacturônica de sete a onze unidades, com quatro ramificações contendo açúcares neutros e ácidos urônicos, incluindo vários açúcares raros. A sua estrutura e inserção exata nas pectinas nativas ainda não são totalmente conhecidas, embora haja hipóteses (Figura 4). Parecem estar ancoradas na cadeia galacturônica principal ou constituir uma cadeia lateral. As RG-II não são degradadas pelas endopectinases. Representam entre 20 e 30% dos polissacáridos solúveis do vinho.

2.3. Polissacáridos do vinho produzidos por microrganismos

O termo “mucilagens” tem sido usado para designar o conjunto de polissacáridos presentes nos vinhos e produzidos por microrganismos. Os dois principais agentes microbianos envolvidos são as leveduras de fermentação alcoólica (*Saccharomyces cerevisiae*) e os fungos parasitas da uva, como *Botrytis cinerea*. (Figura 5)

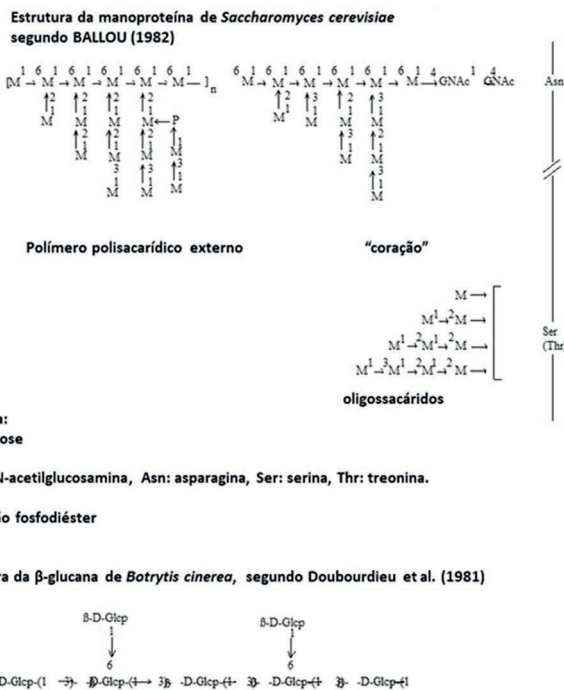


Figura 5 – Polissacáridos do vinho secretados por microrganismos [4].

Usseglio-Tomasset (1976)^[8] demonstrou que as leveduras libertavam no vinho coloides glucídicos do tipo glucomanana. São, na verdade, manoproteínas, constituídas principalmente de manose, contendo glucosamina ligando as N-glicanas à parte proteica, e β -glucanas, constituídas por longas cadeias de glucose ligadas em β -(1 \rightarrow 3), ramificadas por monómeros no carbono 6. A sua concentração depende do método de vinificação e do método de conservação do vinho no final da fermentação. Essas estruturas geralmente constituem entre 20 e 40% dos polissacáridos solúveis do vinho.

O isolamento de um composto do tipo dextrana a partir de mostos de uvas afetadas por podridão foi relatado pela primeira vez por Laborde (1907)^[9]. Dubourdieu *et al.* (1981)^[10] demonstraram então que vinhos produzidos a partir de colheitas infetadas continham polissacáridos provenientes de fungos parasitas (*Botrytis cinerea*). Trata-se de polímeros de D-glicose ligados em β -(1 \rightarrow 3) e fracamente subs-

tituídos por resíduos de D-glicose em β -(1 \rightarrow 6). A Figura 6 apresenta dois aspectos do desenvolvimento do fungo *Botrytis cinerea*.

2.4. Implicações tecnológicas dos polissacáridos do vinho

Além de seu efeito na limpidez dos vinhos por formação de turvações, como no caso das cadeias de arabinanas lineares descritas anteriormente, as principais influências tecnológicas dos coloides glucídicos são exercidas essencialmente em dois níveis: na estabilização tartárica por interação com os sais de tartarato de cálcio e potássio, e colmatação das superfícies de filtração.

a) Polissacáridos e estabilização tartárica

Os enólogos sempre observaram que alguns polissacáridos do vinho se opõem à clarificação espontânea, e por essa propriedade os designaram “coloides protetores”. Esse fenômeno é devido às inte-

PUB

SALÃO
INTERNACIONAL
DE MÁQUINAS
PARA ENOLOGIA
E ENGARRAFAMENTO

SIMEI

30ª EDIÇÃO



ORGANIZED BY



UNIONE ITALIANA VINI



FIERA MILANO

With the contribution of

madeinitaly.gov.it

Ministry of Foreign Affairs
and International Cooperation

ITALIAN TRADE AGENCY

LEADER IN WINE & BEVERAGE TECHNOLOGY

12-15 novembre 2024
Fiera Milano (Rho) Italia

info@simeit.it / simeit.it



Figura 6 – Fungo segregador de polissacáridos no bago de uva^[4].

À esquerda: “Podridão nobre” da uva, causada por *Botrytis cinerea*; veem-se os conidióforos que emergem dos poros, e causam fendas na película da uva infetada.

À direita: fotografia SEM do primeiro estágio do desenvolvimento de *Botrytis cinerea*, 17 horas após a inoculação.

rações entre os polissacáridos e os sais no processo de formação de cristais de ácido tartárico (tartarato neutro de cálcio e bitartarato de potássio). Essas macromoléculas, portanto, seriam um obstáculo à estabilização tartárica do vinho pelo método do arrefecimento prolongado. Posteriormente, demonstrou-se que as macromoléculas extraídas dos invólucros celulares de leveduras podem constituir um adjuvante enológico “natural” contra a precipitação tartárica dos vinhos.

Após a filtração, pode haver uma diminuição na quantidade de polissacáridos no vinho, o que, deslocando o equilíbrio das interações entre os polissacáridos e os sais, por sua vez, pode induzir uma precipitação tartárica indesejada. A possibilidade de manipular esse equilíbrio é também usada em algumas práticas enológicas, como a adição de goma arábica ou carboximetilcelulose (CMC).

b) Polissacáridos e a colmatção das superfícies de filtração

Os polissacáridos também estão diretamente envolvidos na colmatção dos filtros e membranas de filtração. No entanto, os investigadores observaram que o poder de colmatção de um vinho não está diretamente relacionado com a sua quantidade total de polissacáridos, e que vinhos com concentrações semelhantes de colóides glucídicos podem

apresentar diferente suscetibilidade à colmatção de membranas de filtração. Vários investigadores^[2, 4], demonstraram que o poder de colmatção dos polissacáridos está em parte relacionado ao seu volume hidrodinâmico.

Colmatção relacionada com os polissacáridos do vinho provenientes da uva

Para esta classe de polissacáridos, vários investigadores demonstraram que, com exceção das frações contendo polissacáridos majoritariamente ácidos, existe uma correlação significativa entre o volume hidrodinâmico e o poder de colmatção das frações polissacarídicas em solução-modelo^[1, 2]. O poder de colmatção anormalmente alto do RG-II, considerando o seu baixo peso molecular, pode ser explicado pela sua adsorção preferencial na membrana, devido à sua carga negativa ao pH do vinho. Um polissacárido insolúvel (principalmente um arabinana linear muito pouco solúvel) também induz uma redução significativa no rendimento da filtração^[6].

Colmatção causada pelos polissacáridos do vinho produzidos por microrganismos

As manoproteínas de *Saccharomyces cerevisiae* têm um efeito de colmatção, devido à sua abundância natural e alto peso molecular. As dificulda-

des de filtração devido à presença de glucana de *Botrytis cinerea* são significativas. No entanto, os rendimentos de filtração dos vinhos provenientes de colheitas contaminadas por *B. cinerea* puderam ser melhorados com o uso de preparações enzimáticas comerciais contendo atividade β -glucanase. ☺

Bibliografia

- [1] Cameira dos Santos, P.J. et al. (1994). Influence of wine making technology on the fouling of polymeric micro-filtration membranes. *Prerambeno-tehnol. Biotechnol. Rev.*, **32**(2-3):77-83.
- [2] Belleville, M.P. et al. (1991). Differential roles of red wine colloids in the fouling of a cross-flow microfiltration alumina membrane. *Vitic. Enol. Sci.*, **46**:100-107.
- [3] Ribéreau-Gayon, J. et al. (1972). *Traité d'Oenologie: Sciences et Techniques du vin*. Tome 4. Dunaud (Ed.), Paris.
- [4] Cameira dos Santos, P.J. (1995). *Colmatage en micro-filtration tangentielle: mise en évidence d'interactions entre les polysaccharides et les polyphénols du vin et des membranes polymériques*. Thèse pour obtenir le Diplôme de Doctorat, École Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier, France.
- [5] Hall, L.; Flowers, T.J.; Roberts, R.M. (1976). *Plant Cell Structure and Metabolism*. Longman Group Limited Editions, London & New York.
- [6] Belleville, M.P. et al. (1992). A linear arabinan from a red wine. *Phytochemistry*, **33**(1):227-229.
- [7] Ballou, C.E. (1982). Yeast cell wall and cell surface. In: Strathern, Jones & Boach (Eds.), *The molecular biology of the yeast Saccharomyces: metabolism and gene expression*, Cold Spring Harbour Laboratory, pp. 335-360.
- [8] Usseglio-Tomasset, L. (1976). Les colloides glucidiques solubles des moûts et des vins. *Conn. Vigne Vin*, **10**:193-226.
- [9] Laborde, J. (1907). *Cours d'Oenologie*. Mulo, Paris.
- [10] Doubourdieu, D. et al. (1981). Structure of extracellular β -D-glucan from *Botrytis cinerea*. *Carbohydr. Res.*, **93**:294-299.

CRIMOLARA

Produtos Químicos, S.A.

INTRACROP
SCIENCE LED AGRONOMY DRIVEN



TECAL[®]
tecnologia patenteada que
induz a absorção do Cálcio

NUTRINO PRO

LIBERTAÇÃO DE AZOTO CONTROLADA,
combinado com ácido pídico e R100
(contém ureia disubstituída
e ácido gama poliglutamico)

CRIMOLARA
Produtos Químicos, S.A.

FERTILIZANTE
ORGÂNICO

MICORRIZAS

NPK 6|5.3 +2 MgO +10 CaO + 59% M.O.

APLICAÇÃO
MANUAL

PLANTAÇÃO
MECÂNICA



Campo Grande, 30 . 8ªH . 1700-093 LISBOA
217 818 940 . geral@crimolara.pt . www.crimolara.pt