

INSTITUTO NACIONAL  
DE INVESTIGAÇÃO  
AGRÁRIA

CENTRO NACIONAL  
DE ESTUDOS  
VITIVINÍCOLAS

# DE VINEA ET VINO PORTUGALIÆ DOCUMENTA

LISBOA-PORTUGAL

NOV. - 1980

VOL. 10

## FACTORES QUE CONDICIONAM OS TEORES DE METANOL DOS BAGAÇOS

POR

A. PEDRO BELCHIOR

Estação Vitivinícola Nacional  
Dois Portos

*Com a colaboração técnica de*

ESTRELA CELESTE CARVALHO

### INTRODUÇÃO

**I**NSERE-SE este trabalho na tentativa de obtenção de conhecimento que permita o fabrico de bagaceiras com baixos teores em metanol, embora mantendo as características de qualidade que tornam esta bebida apetecida.

Nos trabalhos já publicados (A. P. BELCHIOR, 1977 e 1978), foi dada particular atenção aos aspectos tecnológicos, nomeadamente os tempos de ensilagem dos bagaços, seus sistemas de destilação e o tratamento térmico das massas. Estuda-se agora, a influência da casta, da maturação e do estado sanitário da uva nos teores em metanol dos bagaços, o que irá repercutir-se directamente nos teores do mesmo álcool nas aguardentes destiladas nos alambiques usuais.

Este trabalho compreende ensaios de maturação para o estudo da influência desta variável, e ensaios de ensilagem para avaliação das influências dos outros factores considerados — castas e estado sanitário.

Recebido para publicação em 25/11/80.

O trabalho com bagaços acarreta uma dificuldade considerável no aspecto de amostragem do produto. Foram tomadas as precauções possíveis (A. P. BELCHIOR, 1978), embora os resultados possam por vezes apresentarem-se influenciados por este facto.

### MATERIAL E MÉTODOS

Utilizaram-se uvas das vinhas da EVN-Dois Portos. As castas estudadas foram: Alicante Branco, Fernão Pires, Santarém e Tinta Miúda, sendo as duas primeiras de uvas brancas e as restantes de uvas tintas.

Colheram-se por casualização, amostras de cachos — um por cepa —, de carreiras de videiras marcadas, tanto para o ensaio de maturação como para o de ensilagem.

O trabalho executou-se nas vindimas de 1978 e 1979. Na vindima do primeiro ano a uva foi ensaiada tal como se apresentava, na do segundo ano o ensaio de maturação efectuou-se somente com uva sã, os de ensilagem foram montados igualmente com uva sã e outro, na 4.<sup>a</sup> colheita, com uva com o grau de podridão natural.

As datas de colheita foram quatro, separadas de 10 dias, excepto a 4.<sup>a</sup> e última que foi separada de 15 dias. Em 1978 a 1.<sup>a</sup> colheita foi em 16/9, e a 12/9, no outro ano. Na 2.<sup>a</sup> e 4.<sup>a</sup> colheitas, foram colhidas quantidades que permitiram a ensilagem dos bagaços em balões com capacidade para cerca de 2 kg.

Após a colheita da uva, seguiu-se o esmagamento e prensagem, esta em prensa manual de laboratório, promovendo-se igual prensagem para os diferentes bagaços. A análise executou-se imediatamente, e na 2.<sup>a</sup> e 4.<sup>a</sup> colheitas o restante bagaço foi ensilado. No momento das análises do ensaio de ensilagem, efectuadas em fim de fermentação e após cerca de 3 e 6 meses, o volume deixado em vazio nos balões foi saturado com CO<sub>2</sub>.

### MÉTODOS ANALÍTICOS

*Metanol* — determinado pelo método de Tavernier e Jacquin adaptado por A. F. GUIMARÃES (1970-71), tendo sido utilizado o destilado de bagaço obtido segundo o método indicado por

M. A. AMERINE (1960), para a determinação do álcool em bagaços e nas proporções devidas a uma toma de 25 g de bagaço.

Nos ensaios de ensilagem, o metanol teve uma determinação directa para a avaliação do seu teor, no momento das análises, e outra para os índices indicados a seguir, esta nas mesmas condições das determinações para os ensaios de maturação. Nestes, as destilações foram efectuadas após os bagaços terem estado durante 3 horas nas condições óptimas para a actividade enzimática em mostos (G. MARTEAU, 1961): pH 4.6 (25 g de bagaço + 100 ml de H<sub>2</sub>O seguido de acerto a pH 4.6 e em seguida junção de 50 ml de tampão fosfato-citrato ao mesmo pH) e 40° C de temperatura.

Paralelamente, determinaram-se dois índices que permitem obter indicações sobre a riqueza em pectina dos bagaços, e sobre a riqueza da actividade da pectina esterase (PE). Assim, a bagaço idêntico ao utilizado tanto para a determinação directa do metanol como para o da determinação após as 3 horas de incubação e nas mesmas quantidades, foi adicionada enzima pectolítica comercial (Ultrazim-100), em solução a 0.2 % nos 50 ml de tampão, a outra quantidade idêntica de bagaço foi adicionada pectina comercial (Sigma), em solução a 0.5 % nos 50 ml de tampão. Após as três horas, nas condições já referidas, foi igualmente determinado o metanol, o qual, subtraído do valor de metanol sem introdução da enzima ou pectina comerciais, dá origem respectivamente ao índice da riqueza em pectina — IRP —, e ao índice da riqueza em actividade enzimática — IRAE.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A utilização dos índices IRP e IRAE, deve ser encarada com alguma reserva, uma vez que a pectina comercial não será idêntica à pectina natural da uva das diferentes castas, ou estados de maturação, e o complexo enzimático comercial é substancialmente diferente do complexo natural (R. CORDONIER, 1976). Contudo, consideram-se indicadores úteis.

No Quadro I, apresentam-se os valores encontrados para o metanol, IRP e IRAE, nos dois anos e nas quatro datas de colheita ao longo da maturação. Estes valores, permitem verificar que em todas as castas se verifica um aumento de metanol

QUADRO I

Valores de Metanol (mg/25 g de bagaço), IRP e IRAE das diferentes castas ao longo da maturação e para os dois anos (78 o número superior e 79 o inferior)

	1.ª Colheita			2.ª Colheita			3.ª Colheita			4.ª Colheita		
	MeOH	IRP	IRAE	MeOH	IRP	IRAE	MeOH	IRP	IRAE	MeOH	IRP	IRAE
ALICANTE BRANCO	3.1	3.0		2.3	1.4		3.3	5.0		7.4	0.0	
	Vest.	5.6	2.4 3.2	2.1	6.8	5.5 2.0	2.5	—	3.1 0.8	3.3	3.1	15.0 6.0
FERNAO PIRES	2.7	3.1		2.1	2.0		3.1	3.5		4.1	4.2	
	Vest.	5.6	— 2.7	Vest.	8.4	3.5 4.4	Vest.	6.9	4.7 3.4	Vest.	3.4	14.4 3.4
SANTAREM	Vest.			Vest.			2.1			3.7	1.5	
	Vest.	4.7	2.8 2.2	Vest.	5.6	3.4 3.1	Vest.	3.0 3.4	2.4 2.6	4.3	2.0	10.5
TINTA MIÚDA	3.0	3.3		2.8	4.0		2.5	5.3		6.0	4.7	
	Vest.	6.4	2.3 4.0	Vest.	5.6	3.3 4.4	1.9	4.7	4.8 2.5	4.4	0.0	8.1 12.7

com o decorer da maturação. É patente também, um acréscimo grande da riqueza em actividade PE na última colheita, e não ao longo da maturação conforme indica G. MARTEAU (1977), referindo-se genericamente às actividades das enzimas pectolíticas em mostos.

Ao longo da ensilagem, portanto já com o tempo suficiente para se manifestarem todas as reacções que originam o metanol, verifica-se que o tipo de curva ou de desenvolvimento dos teores em metanol é semelhante nas castas e nos ensaios realizados. Isto está traduzido na Figura 1, onde estão os resultados do metanol ao longo da ensilagem das quatro castas de colheitas de 1979, apresentando-se assim valores de uva sã e podre. São evidentes dois grandes factos de que esta figura dá suficiente conta: os bagaços das castas brancas são mais ricos em metanol do que os das castas tintas, o que é contrário ao que se verifica em vinhos (G. MRATEAU e colab., 1961 e C. J. LEE e colab., 1975), mas justificável pelos diferentes processos de vinificação; o podre faz baixar os teores em metanol dos bagaços, o que se compreende pelo ataque do fungo à pectina, destruindo-a. Entre castas existe a tendência para se ordenarem segundo o apresentado na figura.

O Quadro II, apresenta os valores de IRP e IRAE dos bagaços de 1979, ao longo da ensilagem, e das colheitas efectuadas. Verifica-se o aumento do IRAE no caso do podre, o que está de acordo com G. MARTEAU (1977), quando afirma que o desenvolvimento da podridão conduz a um acréscimo considerável da actividade pectolítica. Igualmente é patente um abaixamento mais acentuado do IRP. Também se pode ver a tendência evidente para ao longo do tempo ser menor a riqueza em pectina e também em actividade PE nos ensaios em observação. Este facto pode ser interpretado por a actividade manifestada pela enzima PE ser tanto menor quanto maior tenha sido a catálise já desenvolvida. Se para o caso da pectina é lógico que assim aconteça, para o caso da PE parece estar-se perante acção de inibição, embora esta hipótese necessite da devida confirmação.

mg/25 g

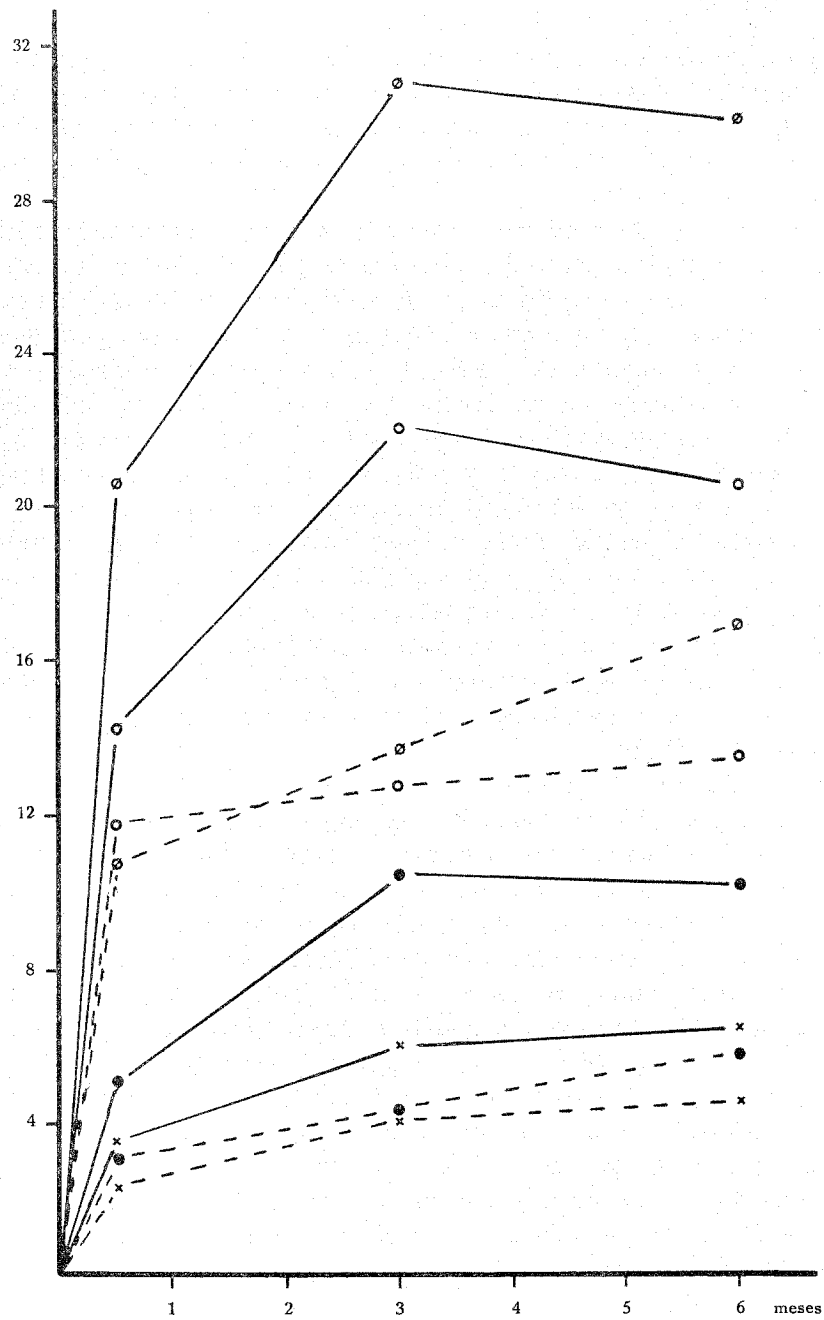


Fig. 1—Valores de metanol ao longo da ensilagem.

SÃ ——— ALICANTE BRANCO ∅  
 PODRE - - - FERNÃO PIRES ○  
 SANTAREM ●  
 TINTA MIÚDA ×

## QUADRO II

Valores do IRP e do IRAE em 1979 no Ensaio de Ensilagem  
F. F. = fim de fermentação; M = meses

Casta	1.ª Colheita						2.ª Colheita					
	Sã			Podre			Sã			Podre		
	F. F.	3M	6M	F. F.	3M	6M	F. F.	3M	6M	F. F.	3M	6M
SANTAREM	IRP	1.2	0.9	0.0	1.5	0.0	1.0	0.2	0.0	0.3	0.0	0.1
	IRAE	9.1	5.3	3.0	13.3	2.3	2.1	14.7	12.7	11.8	11.2	5.6
TINTA MIÚDA	IRP	0.7	0.0	0.0	0.4	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	IRAE	3.9	0.8	0.0	8.8	3.4	4.0	11.5	11.2	11.2	0.9	4.5
ALICANTE BRANCO	IRP	2.1	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	IRAE	3.8	1.0	1.5	7.9	3.3	—	11.2	0.9	4.5	0.0	6.6
FERNÃO PIRES	IRP	9.7	2.6	5.5	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	IRAE	12.5	3.8	5.2	2.7	0.0	0.0	10.9	8.1	6.6	0.0	6.6

## CONCLUSÕES

Ao longo da maturação aumenta o teor em metanol dos bagaços, verificando no final um aumento pronunciado da actividade da pectina esterase.

Os bagaços de castas tintas apresentam-se com menores teores em metanol que os das castas brancas, agindo a podridão da uva como factor influente na redução daqueles teores nos bagaços.

O comportamento da actividade PE, sugere a hipótese de acções de inibição resultantes da sua própria actividade.

## RESUMO

Estuda-se a evolução dos teores em metanol ao longo da maturação e da ensilagem de bagaços de quatro castas, duas brancas e duas tintas, respectivamente: Alicante Branco, Fernão Pires, Santarém e Tinta Miúda. Igualmente se avalia a riqueza em pectina e em actividade enzimática.

Ao longo da maturação verificou-se aumento dos teores em metanol em todas as castas. As castas brancas revelaram-se mais ricas em metanol que as tintas e a podridão age como factor de redução do teores daquele composto. Também a actividade da pectina esterase sugere a hipótese da existência de acções de inibição.

## RESUMÉ

On étudie l'évolution des teneurs en méthanol pendant le développement de la maturation et l'ensilage des marcs de raisins de quatre cépages, deux de raisins blancs et les autres rouges, respectivement: Alicante Branco, Fernão Pires, Santarém et Tinta Miúda. Aussi on avale la richesse en pectine et en activité enzymatique.

On a vérifié que la maturation augmente les teneurs du méthanol dans tous les cépages. Les blancs se présentent plus riches en méthanol vis-à-vis les cépages de raisins rouges, et la pourriture influence comme facteur de réduction les teneurs dans cet alcool. Aussi l'activité de la pectine esterase suggère l'existence d'actions d'inhibition.

## SUMMARY

It has been studied the evolution of contents in methyl alcohol during the ripening and the conservation of the pomace of four vine varieties, two of them white and two red, respectively: Alicante Branco, Fernão Pires, Santarém and Tinta Miúda. It was equally been evaluate the richness existing in pectin and in enzymatic activity.

During the ripening the increase in methyl alcohol quantities can be verified in every vine variety. The white vine varieties have proved to be richer in methyl alcohol than the red ones. It can also be verified that the rot reduces the quantities of methyl alcohol. The activity of the pectin esterase also suggests the hypotheses of the existence of an inhibiting action.

## BIBLIOGRAFIA

- AMERINE, M. A.  
1960 Laboratory procedures for enologists. Davies, California.
- BELCHIOR, A. P.  
1977 Qualidade e composição química de aguardentes de bagaço. I—Influência dos tempos de ensilagem dos bagaços. *Vin. Port. Doc. série II*, 7 (4): 1-8. II—Influência dos alambiques de destilação «Déroy» e «Caldeira Bagaceira». *Vin. Port. Doc. série II*, 7 (4): 8-15.  
1978 Implicações da termovinificação nos teores em metanol e nas fermentações dos bagaços. *Vin. Port. Doc. série II*, 8 (3): 1-14.
- CORDONIER, R. e MARTEAU, G.  
1976 Quelques aspects de l'intervention des enzymes en oenologie. *Bull. OIV.*, 49 (544): 490-505.
- GUIMARÃES, A. F.  
1970 O álcool metílico no vinho do Porto e noutras bebidas alcoólicas. *Anais do Instituto do Vinho do Porto*.
- LEE, C. Y., ROBINSON, W. B.; BUREN, J. P. VAN; ACREE, T. E. e STOEWSON, G. C.  
1975 Methanol in Wines in relation to processing and variety. *Am. J. Enol. Viticult.*, 26 (4): 184-187.
- MARTEAU, G.; SCHEUR, J. e OLIVIER, C.  
1961 Cinétique de la libération enzymatique du méthanol au cours des transformations pectolytiques du raisin. *Ann. Technol. Agric.*, 10 (2): 161-183.
- MARTEAU, G.  
1978 Maitrise des activités enzymatiques au cours des phénomènes pré-fermentaires. *Ann. Technol. Agric.* 27 (1): 161-171.

DE VINEA ET VINO PORTUGALLÆ DOCUMENTA

Abrev.: *Vin. Port. Doc.*

TRABALHOS PUBLICADOS:

**VOLUME X**

Série II — ENOLOGIA

- 1 . *Garcia, M. Isabel Spranger* — Influência do sistema de vinificação no teor flavónico dos vinhos.
- 2 . *Belchior, A. Pedro* — Factores que condicionam os teores de metanol dos bagaços.