

CONTRIBUIÇÃO PARA A DOSAGEM DO TANINO NOS VINHOS

ADMAR VAZ DE SAMPAIO

Químico do Instituto Adolfo Lutz.

O ácido tânico, mais comumente chamado tanino, é o nome genérico de um grupo de produtos muito encontrado nos caules, raízes, folhas, frutos e, particularmente, na casca de um grande número de vegetais.

O tanino existente na uva está localizado nas películas e pevides das sementes e sendo, portanto, encontrado nos vinhos em maior ou menor quantidade.

É adstringente e de um amargor um pouco pronunciado; colore em preto os sais de ferro; forma com a gelatina e a albumina, precipitados volumosos; dissolve-se no álcool fraco, e tem grande afinidade pela matéria corante do vinho, o que não se dá com os princípios corantes existentes nas outras frutas. F. Jean, já em 1876, observou que o vinho continha uma matéria adstringente especial que êle denominou, primeiramente, do oenotânico e que, mais tarde, foi designado por ácido oenogálico, para o distinguir do tanino verdadeiro fornecido pelas pevides ou engaços de cachos de uva. Segundo êste químico, o ácido oenogálico é caracterizado pela cor verde que êle toma em presença (contacto) do perclorato de ferro e por sua inocuidade sobre a gelatina que não precipita. E não é menos verdade que todos os vinhos tintos turvam-se ao contacto com a gelatina e a albumina, perdendo sua adstringência.

A presença do tanino no vinho é muito necessária, não somente como princípio conservador e tônico, mas, ainda como elemento próprio à clarificação do vinho, despojando do excesso do cremor de tartaro, matéria corante, mucilagem, fermento e etc.

Um vinho inteiramente desprovido de tanino, é muito mais susceptível de alteração, do que aquele que dele está provido, e é difícil contrair a doença conhecida sob o nome de gordura.

Eis porque, junta-se muitas vezes o tanino no vinho, quando êle não o contenha em quantidade suficiente, sendo entretanto muito importante conhecer-se a quantidade que êle contenha. A quantidade de tanino existente nos vinhos é variável; nos vinhos tintos e

adstringentes êsse teor atinge e às vêzes ultrapassa de 2,0 g. por litro; nos vinhos licorosos, Porto, Bordeaux êsse teor varia entre 0,5 a 1,5 g. por litro.

Para a dosagem das matérias tânicas do vinho ou adstringentes, foi aconselhado um grande número de processos que, aplicados ao mesmo produto ou substâncias, não deram resultados satisfatórios.

Os diversos processos utilizados podem ser classificados em três grupos distintos:

1.º grupo — Dosagem do tanino por uma pele animal ou por gelatina pura, processos usados por Davy (pele), Hammer (pele e areómetro), Muntz e Rampacher (pele e densidade), Fehling (gelatina), Müller (gelatina e alumen), Schulze (gelatina e carbonato de amônio) e etc.

2.º grupo — Dosagem por precipitação com a ajuda de sais metálicos ou de alcalóides: processo de Pedroni, Gerland (anético), Fleck, Wolf, (acetato de cobre), Handtke (acetato de ferro), Cribam, Schmidt (acetato de chumbo), Perroz (cloreto de estanho e carbonato de amônio) e etc.

3.º grupo — Dosagem por absorção do oxigênio livre; processos Mittenzwei, Terreil; ou por ação redutora; processos Commaille (ácido iódico), Prud'homme (hipoclorito de cálcio), Monier, Neubauer, Loewenthal, Pouchet (permanganato de potássio), Carpeni (acetato de zinco amoniacal e permanganato de potássio).

Entre os diversos processos acima citados, são apontados como que tenham dado resultados satisfatórios, os de Pedroni, Carpeni, e M. Sisley. Da grande maioria destes processos, poucos são os que podem ser aplicados aos vinhos, devido à presença de certas substâncias oxidáveis pelo permanganato de potássio, tais como o álcool, a glicerina, etc, que falseiam os resultados.

Processo Carpeni: — A. Carpeni (Gazzetta, 1875,5,129) recomenda para a avaliação do tanino nos vinhos, o uso de uma solução de acetato de zinco amoniacal, contendo um grande excesso de amônia; êsse reagente tem a propriedade de formar, com o oenotânico, um tanato de zinco, completamente insolúvel em água, amônia, e num excesso de reagente; não forma precipitado com álcool, ácido málico, ou ácido tartárico, tartratos, glicerina, gelatina, albumina, ou com sais de ferro, contidos em ácidos orgânicos. Com os ácidos gálicos ou sucínico, dextrose e os sais de alumínio, forma precipitados solúveis em um excesso de reagente e amônia. Tratando-se o vinho com excesso de acetato de zinco amoniacal, forma-se um precipitado, que consiste em tanato de zinco, misturado com uma pequena

quantidade de matéria corante. O vinho é aquecido até perto de seu ponto de ebulição, para aglomerar o precipitado, o qual, após ter esfriado completamente, é filtrado e lavado com pequena quantidade de água fervente, para remover as matérias corantes. O precipitado é dissolvido em ácido sulfúrico diluído, e a solução assim obtida é titulada com permanganato "Standard" e índigo.

Os resultados obtidos com esse método são confirmados como sendo corretos, quando se trata de vinhos.

Processo M. Sisley — Neste processo, o autor preferiu isolar o tanino pelo acetato de zinco amoniacal, à frio; mas, operando à frio, em lugar de aquecer, como fazia Carpeni, que foi o primeiro a indicar este processo, ele dissolvia o precipitado obtido, no ácido sulfúrico e dosava pelo permanganato de potássio em presença de índigo. O autor preparava a solução de acetato de zinco amoniacal, dissolvendo à quente 40,0 de óxido de zinco em 50 ml. de água destilada e 65 ml. de ácido acético cristalizável e, após resfriamento, completava o volume de 500 ml. com amoníaco a 22°.

Processo de M. J. PI. — Este autor em seu processo empregava as seguintes soluções:

1.º) Uma solução de acetato de zinco amoniacal, preparada dissolvendo-se 4,5g. de acetato de zinco cristalizado em um pouco de água destilada e adicionada de amoníaco até que o precipitado formado, seja redissolvido; completa-se em seguida o volume de 200ml.

2.º) Um licor titulado de permanganato de potássio, contendo 0,558g. deste sal por litro; 1ml. desta solução, corresponde a 0,001g. de tanino puro.

3.º) Uma solução sulfúrica de índigo, tratando-se 1,5 g de indigotina sublimada por 30,0 g. de ácido sulfúrico puro. Após alguns dias de contacto, completa-se com água destilada o volume de 1 litro; filtra e titula-se com a solução de permanganato de potássio.

Opera-se sobre 10 ml. de licor de índigo, adicionado de 10 ml de ácido sulfúrico puro; completa-se em seguida com água destilada, o volume de 1 litro. A solução é colocada em um grande balão ou frasco de precipitação, colocando-se por baixo, uma folha de papel branco.

Deita-se gota à gota a solução de permanganato de potássio contida em uma bureta, agitando-se o líquido, até a aparição de uma cor amarela, indicando o fim da operação. O número de ml gastos,

representa o título da solução de índigo. Como no método Carpeni, prepara-se o tanato de zinco, precipitando 10 ml de vinho por 5 ml da solução de acetato de zinco amoniacal; evapora em banho-maria, junta-se água fervente e recolhe-se o precipitado sobre um filtro. Lava-se o precipitado com água quente e dissolve-se em ácido sulfúrico fraco ($10^0/_{00}$) e determina-se como precedentemente a quantidade de solução de permanganato necessária para oxidar o índigo e o tanino contido. Conhecendo-se o título de solução de índigo e o do licor de permanganato, é fácil calcular-se o tanino dosado.

Métodos de oxidação para análise do tanino. — Colocamos 5 ml da solução a analisar em uma cápsula de porcelana, diluindo-os mediante adição de 750 ml de água destilada e 20 ml de solução de índigo; um litro do mesmo deve conter 5,0 g de carmim de índigo puríssimo e 50 ml de ácido sulfúrico concentrado. O carmim de índigo (sulfo-indigotato de sódio) deve ser de qualidade tal, que a solução, quando, oxidada pelo permanganato tome uma coloração amarela, pura, livre de traços marrons ou alaranjados. O índigo-púrpura, que dá produtos de oxidação marrons, interfere na determinação correta do resultado da análise. A solução de índigo deve ser de uma concentração tal, que diluída com 750 ml de água, requeira de 14 a 16 ml de permanganato "Standard" para a sua oxidação. A solução contendo 1,0 g. de permanganato de potássio por litro, então é deitada, lentamente, gôta a gôta, mediante constante agitação, até que o líquido fique transparente; quando, após isto, continuarmos a adição cuidadosamente, apresenta uma coloração rósea em seus bordos. A titulação é repetida e nos dois casos juntamos o permanganato requerido. Empregando o processo de oxidação, o volume de permanganato necessário para o tanino, não deve em nenhum caso exceder a $2/3$ da quantidade reduzida pelo índigo. Se o resultado da titulação nos mostrar que a quantidade proporcional foi excedida, a experiência deve ser repetida com menor quantidade de solução de tanino.

Processo de M. Aimé Girard — Este processo é baseado sobre a propriedade que possui o tecido animal de fixar o tanino. M. Aimé Girard, emprega de preferência a corda ré de violão, de tripa de carneiro.

Reúnem-se 4 a 5 destas cordas, cortadas em fragmentos, e pesa-se 1,0 g. para os vinhos fracos, 5,0 g. para os vinhos tintos bem coloridos; a quantidade pesada é posta a umidecer na água durante 4 a

5 horas; as tripas se amolecem e se incham, e podem se distorcer facilmente com a mão; separam-se em seguida as cordas pesadas e colocam-se em 100 ml de vinho a analisar. Depois de 24 ou 48 horas de contacto, a matéria corante desapareceu completamente; verifica-se por meio de perclorato de ferro, a inexistência de tanino no vinho; lavam-se depois os fragmentos da corda por duas ou três porções de água destilada e secam-se em temperatura de 40° a 45° em um vaso chato. Quando perder sua propriedade adesiva, passa-se para um pisa filtro com tampa e acaba-se a secagem na temperatura de 100°C; fecha-se o frasco, esfria-se em dessecador e pesa-se.

O aumento de peso verificado nas cordas (deduzido o da umidade antes da dosagem) representa a quantidade de matéria corante e oenotanino contido no vinho.

Processo do Dr. Casamada — Para este processo são necessárias as seguintes soluções:

I — Solução titulada de permanganato de potássio N/100;

II — Solução de anil (carmin de índigo); dissolver 3,0 g. em água destilada, até completar um litro; conservar em temperatura de 70°C em frasco bem fechado;

III — Solução de perclorato de ferro a 10%;

IV — Solução de amoníaco a 10%;

V — Solução de ácido sulfúrico a 1:3.

a) Mede-se com auxílio de uma pipeta, um ml de vinho e passa-se para um balão de um litro; adiciona-se então 5 ml da solução de ácido sulfúrico; junta-se água destilada até 1 litro, mais ou menos; em seguida, por meio de uma bureta, junta-se a solução de permanganato de potássio. A cor azul do líquido passa ao verde e depois ao amarelo; junta-se então com muito cuidado, isto é, gota a gota, a solução de permanganato, até que a cor passe ao amarelo-ouro; lê-se na bureta o número de ml gastos.

b) Medem-se 5 ml de vinho que são diluídos com 10 ml de água destilada; adicionam-se 5 ml da solução de perclorato de ferro, agita-se, juntando imediatamente 5 ml de amoníaco; filtra-se então em um filtro bem seco.

Tomam-se 5 ml do filtrado incolor (equivalente a 1 ml de vinho) e dosa-se como em *a*. Lê-se o número de ml gastos em *b*.

A diferença entre a primeira determinação e a segunda, corresponde ao tanino contido em 1 ml de vinho.

Depois de passarmos em revista os diversos processos com aplicação direta à dosagem do tanino existente nos vinhos já usados dezenas de anos, apresentamos o método ou técnica oficial, que há já alguns anos vem sendo obrigatoriamente usado.

No Capítulo do Regulamento da Fiscalização da Produção, Circulação e Distribuição do Vinho e Derivados no Território Nacional, de acôrdo com a lei n. 549, de 20 de outubro de 1937, diz o artigo 73:

— Serão obrigatoriamente adotados para os efeitos dêste Regulamento em todo o Território Nacional, os métodos de análises de vinhos e produtos derivados, abaixo especificados.

Entre as determinações obrigatórias em análises completas ou prévias, figura a dosagem do tanino, cuja técnica mencionaremos em seguida:

Dosagem do tanino

Técnica — Evaporam-se 100 ml de vinho até cêrca de 1/3 de seu volume e recomponha-se êste com água destilada após o seu arrefecimento. Tomam-se 10 ml dêste líquido isento de álcool e colocam-se em uma cápsula de porcelana de 2 litros de capacidade, junta-se cêrca de 1 litro de água e exatamente 20 ml da solução de índigo preparada segundo indicação infra. Adiciona-se então da solução titulada de permanganato de potássio, 1 ml de cada vêz até que a coloração se torne amarelo ouro. Marca-se o número de ml de permanganato gastos: N. 1. Tomam-se em igual capsula outros 10 ml do líquido primitivo isento de álcool, junta-se carvão animal lavado e deixa-se tudo por 15 a 20 minutos; filtra-se, lava-se com água, adiciona-se 1 litro de água e 20 ml de índigo e titula-se com permanganato. Marca-se o número de ml gastos: N. 2. Ter-se-á N. 1 menos N. 2 igual N. (número de ml de solução de permanganato necessário para oxidação do tanino e da matéria corante de 10 ml do vinho).

Soluções — *Permanganato de potássio* a 1,333 g por litro controlada por meio de ácido oxálico N/10 (10 ml dêste diluidos a 500 ml, são aquecidos a 60°C e misturados com 20 ml de ácido sulfúrico a 1:3 em volume); 10 ml de ácido oxálico N/10 correspondem a 0,008 g de oxigênio e a 0,0623 g de ácido quaercio-tânico.

Sulfo indigotato de sódio preparado em balão de litro por dissolução de 6,0 g de sal Glueber & Cia., Leipzig, ou Gehe & Cia., de Dresden, em 500 ml de água, a quente; resfriado o líquido, juntam-

se 50 ml de ácido sulfúrico concentrado, eleva-se o volume a litro e filtra-se.

Carvão animal lavado — Fervem-se 100,0 g de material bem pulverizado em sucessivas quantidades de ácido clorídrico à 1:3, filtra-se e lava-se o resíduo com água fervente até ausência de cloretos.

Conserva-se o carvão dentro d'água.

Devido às falhas ou resultados duvidosos apresentados pelos diversos processos, inclusive o oficial, de uso obrigatório, resolvemos então estudar o assunto para conseguirmos um método, em que os inconvenientes já apontados, como dosagem da glicerina, cola, gelatina, albumina, etc., como sendo tanino, fossem eliminados.

Aproveitando as pequenas folgas de nossos trabalhos diários, fomos coligindo dados para que em momento oportuno, pudessemos apresentar um trabalho onde aparecessem as conclusões obtidas; é o que fazemos agora.

Passamos em revista os vários processos aqui enunciados e comparando os resultados obtidos, fomos aos poucos, abandonando um por um, até resolvermos estabelecer um método novo, aproveitando algumas soluções utilizadas em vários deles, com algumas modificações.

As soluções utilizadas em nossa técnica, foram as seguintes:

a) *Solução de acetato de zinco amoniacal* (indicada por M. Sisley), que é preparada do seguinte modo: Dissolve-se a quente 40,0 g de óxido de zinco p. a. em 50 ml de água destilada e 65 ml de ácido acético cristalizável, e após resfriamento, completa-se o volume a 500 ml com amoníaco a 22°.

b) *Solução de sulfo indigotato de sódio* (Indicada por Carpeni), que é preparada do seguinte modo: Dissolve-se 5,0 g de indigo em água destilada, junta-se 50 ml de ácido sulfúrico concentrado e após resfriamento, completa-se o volume de 1 litro com água destilada.

c) *Solução de permanganato "Standard"*, que é preparada, dissolvendo-se 1,0 g de permanganato de potássio em água destilada e completado o volume de 1 litro, (1 ml desta solução corresponde a 0,001 g de tanino).

d) *Solução de tanino*, preparada, dissolvendo-se 1,0 g de tanino puro e sêco em 1 litro de água destilada.

e) *Solução de ácido sulfúrico a 1%*.

Técnica — A técnica por nós observada, foi a seguinte:

Colocamos em um copo de precipitação (Becker) 1 ml de vinho, 20 ml de água destilada (para diluir aumentando o volume e facilitando a precipitação), algumas gotas da solução de acetato de zinco amoniacal (4 gotas, mais ou menos), o necessário para a precipitação do tanino, podendo, em caso de dúvida, serem juntadas algumas gotas a mais, sem que o precipitado formado seja dissolvido; filtra-se, em seguida lava-se várias vezes o precipitado formado com água fervente, afim de desembaraçá-lo de outras substâncias estranhas; após estas lavagens, despresando-se estas águas, dissolvemos o precipitado com a solução de ácido sulfúrico a 1%, que é juntada aos poucos, por meio de uma pipeta, gastando-se mais ou menos, de 20 a 30 ml; em seguida, a solução é colocada em uma cápsula de porcelana de capacidade de 2 litros, ou frasco de Erlenmeyer e juntamos 750 ml de água destilada; por meio de uma bureta, colocamos 10 ml da solução de sulfoindigotato de sódio e depois, por meio de uma bureta igual ou a mesma, junta-se aos poucos, gota a gota, a solução de permanganato de potássio "Standard", agitando-se sempre o líquido afim de homogeneizá-lo; a princípio a coloração que é azul, passa aos poucos ao verde, em seguida ao amarelo e finalmente à cor amarelo ouro.

A solução de índigo corresponde exatamente à solução de permanganato "Standard", isto é, 10 ml da solução de índigo são decolorados por 10 ml da solução de permanganato "Standard".

As conclusões por nós obtidas foram excelentes e achamos que será uma contribuição para a obtenção de um bom método, pois, além de ser de fácil e rápida execução, economisa reativo e pode ser determinado com pequenas quantidades de produto. As nossas determinações foram feitas com 1 ml e 10 ml de vinho; os resultados obtidos com essas quantidades foram os mesmos.

Foram por nós preparadas diversas amostras de vinho artificial e nelas juntadas quantidades variáveis de tanino, quantidades estas, que foram acusadas por essa técnica por nós adotada.

Concluindo, apresentamos um quadro comparativo de 24 determinações de tanino, feitas em vinhos de diversos tipos e procedência, onde poderão avaliar a diversidade de resultados obtidos.

entre o método oficial, o de Casamada, que a princípio nos pareceu bom e que depois resolvemos abandonar e o método por nós compilado e adaptado.

Amostras	Metodos		
	Oficial	Modificado	Casamada
Vinho tinto	31,875 ‰	1,80 ‰	4,988 ‰
Vinho tinto	23,051 ‰	1,30 ‰	2,909 ‰
Vinho branco	12,460 ‰	0,70 ‰	2,041 ‰
Vinho de laranjas	2,492 ‰	0,40 ‰	2,012 ‰
Vinho branco	1,869 ‰	0,30 ‰	2,000 ‰
Vinho tinto	26,166 ‰	1,40 ‰	3,594 ‰
Vinho clarete	20,559 ‰	0,20 ‰	3,024 ‰
Vinho tinto	26,789 ‰	3,90 ‰	4,532 ‰
Vinho branco	8,722 ‰	1,20 ‰	
Vinho clarete	13,083 ‰	0,20 ‰	
Vinho branco	3,543 ‰	0,50 ‰	
Vinho branco P.	2,876 ‰	0,10 ‰	
Vinho branco N.	3,742 ‰	1,80 ‰	
Vinho branco	5,820 ‰	2,00 ‰	
Vinho branco moscatel	3,690 ‰	1,20 ‰	
Vinho branco	4,720 ‰	2,00 ‰	
Vinho branco	5,030 ‰	2,00 ‰	
Vinho rosado licoroso	2,040 ‰	0,00 ‰	
Vinho clarete	2,680 ‰	0,43 ‰	
Vinho clarete	8,670 ‰	1,90 ‰	
Vinho clarete	3,649 ‰	0,21 ‰	
Vinho clarete	5,962 ‰	0,47 ‰	
Vinho tinto	6,472 ‰	0,60 ‰	
Vinho tinto	6,420 ‰	0,59 ‰	