

**DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DO pH DE  
VINHOS DO RIO GRANDE DO SUL — 1971. \***

**Izemar Schneider \*\***

**Romeu José Daroda \*\*\***

**I — INTRODUÇÃO**

Tendo em vista constituir-se o vinho um tampão natural, pretendeu-se verificar a possibilidade de aplicação do método espectrofotométrico de determinação do pH com tampões artificiais (2), a esta bebida de tão largo consumo entre nós.

O método inicialmente proposto é aplicável a soluções tampão incolores, levemente coloridas ou opalescentes, conforme já foi demonstrado em análise espectrofotométrica do pH do plasma sanguíneo (3) e do pH urinário (4).

Os vinhos classificam-se como: branco, rosé (levemente corado), rosado (moderadamente corado) e tinto (fortemente corado). Cogitou-se então, também, da aplicabilidade do método preconizado a soluções com tal diversidade de coloração. Para tanto, efetuou-se, paralelamente, o controle potenciométrico do pH dos vinhos analisados.

Em nosso meio, em excelente publicação, SCHMITZ (1) fez detalhada análise de vinhos do Rio Grande do Sul, inclusive pH. Os limites de pH por ele encontrados, para 20 amostras de vinho tinto, estão entre 2,5 e 3,5.

SCHMITZ (1) cita ainda vários autores que se referem a pH de vinhos estrangeiros, conforme segue:

AMERINE — vinhos da Califórnia — pH 3,54 (média de 284 amostras)

GERASIMOW — vinhos da Criméia — pH entre 3,2 e 3,6.

MORTILLET — vinhos italianos — pH entre 2,92 e 3,60

PEYNAUD — vinhos franceses — pH entre 2,83 e 3,73

**2 — MATERIAL E MÉTODOS**

O material analisado constituiu-se de 25 amostras de vinho proveniente das cidades de Jaguari, Bento Gonçalves, Garibaldi e Caxias do Sul, com a seguinte classificação dos produtores: 19 brancos, 4 rosé, 2 rosados e 3 tintos.

\* Trabalho realizado na disciplina de Síntese de Medicamentos do Departamento de Biofarmácia da Universidade Federal de Santa Maria, Prof. Adj. Clodomiro Bertoldo, Chefe do Departamento.

\*\* Prof. Adj. do Departamento de Química

\*\*\* Aluno do 4º ano do Curso de Químico.

### 2.1 — Determinação do pH pelo método potenciométrico.

De cada frasco retirar uns 20 ml de vinho e efetuar a leitura do pH em potenciômetro METROHM tipo E 350 B.

### 2.2 — Determinação do pH pelo método espectrofotométrico.

#### 2.2.1 — Procedimento:

Adicionar a 2 cubetas de sílica-standard de 1 cm de caminho ótico 3,5 ml de vinho. Uma delas usar como branco e a outra como teste a qual acrescentar 0,05 ml de laranja de metila para desenvolvimento de côr. Após determinar a absorbância em espectrofotômetro BECKMAN tipo DU nos comprimentos de onda de 470 e 520 nm, que são respectivamente comprimentos de onda muito próximos ao ponto isobéstico e ao de absorção omáxima para o vermelho de metila (2). Proceder a temperatura constante, uma vez que esta tem influência no valor do pH, no caso trabalhou-se em sala de ar condicionado a 20°C.

Obter depois o cociente R destas duas absorbâncias dividindo a leitura espectrofotométrica de 520 nm pela outra. O pH do vinho está relacionado com êste cociente R através da seguinte equação:  $\text{pH} = 5,0 - 1,5 R$  (2) que é a relação da equação da reta.

#### 2.2.2 — Leituras em função da variação do tempo.

Seguir um procedimento idêntico ao anterior, porém efetuar 6 determinações a intervalos de 2 minutos a partir da adição do indicador.

#### 2.2.3 — Leituras em função de diferentes concentrações do indicador.

Ainda num procedimento semelhante fazer 6 leituras com concentrações de 1, 2, 3, 4, 5 e 6 centésimos de ml do indicador.

## 3 — RESULTADOS

Os resultados obtidos, nas condições normais de trabalho, estão expressos no quadro 1. O valor do pH bem como as variações das absorbâncias em função do tempo decorrido a partir da adição do indicador estão no quadro 2. Os resultados obtidos em função de diferentes concentrações do indicador estão representados no quadro 3.

**QUADRO 1**  
**COMPARAÇÃO DE VALORES DO pH POTENCIOMÉTRICO**  
**E ESPECTROFOTOMÉTRICO**

AMOSTRA	PROCE- DÊNCIA	CLASSI- FICAÇÃO	SAFRA	pHp	pHe	pHe - pHp
1	Jaguari	Branco	1970	3,52	3,50	- 0,02
2	Jaguari	Branco	1970	3,58	3,58	+ 0,00
3	Jaguari	Branco	1969	3,60	3,70	+ 0,10
4	Bento Gonçalves	Branco	1968	3,39	3,33	- 0,06
5	Bento Gonçalves	Branco	1966	3,55	3,60	+ 0,05
6	Bento Gonçalves	Branco	1966	3,48	3,50	+ 0,02
7	Caxias do Sul	Branco	1969	3,85	4,00	+ 0,15
8	Caxias do Sul	Branco	1969	3,45	3,48	+ 0,03
9	Caxias do Sul	Branco	1968	3,26	3,21	- 0,05
10	Caxias do Sul	Branco	1968	3,25	3,21	- 0,04
11	Caxias do Sul	Branco	1967	3,67	3,79	+ 0,12
12	Caxias do Sul	Branco	1967	3,55	3,60	+ 0,05
13	Caxias do Sul	Branco	1967	3,68	3,60	- 0,08
14	Caxias do Sul	Branco	1964	3,70	3,74	+ 0,04
15	Garibaldi	Branco	1968	3,48	3,59	+ 0,11
16	Garibaldi	Branco	1968	3,25	3,40	+ 0,15
17	Garibaldi	Branco	1968	3,37	3,51	+ 0,14
18	Garibaldi	Branco	1966	3,26	3,16	- 0,10
19	Garibaldi	Branco	1965	3,40	3,50	+ 0,10
20	Garibaldi	Rosé	1967	3,52	3,54	+ 0,02
21	Bento Gonçalves	Rosé	1968	3,51	3,51	+ 0,00
22	Caxias do Sul	Rosé	1968	3,60	3,67	+ 0,07
23	Caxias do Sul	Rosé	1965	3,39	3,31	- 0,08
24	Caxias do Sul	Rosado	1967	3,53	3,19	- 0,34
25	Caxias do Sul	Rosado	1966	3,50	3,70	+ 0,20
26	Bento Gonçalves	Tinto	1969	3,43	3,79	+ 0,36
27	Jaguari	Tinto	1970	3,48	4,22	+ 0,74
28	Jaguari	Tinto	1970	3,42	3,28	- 0,14

pHp — pH potenciométrico  
pHe — pH espectrofotométrico

### QUADRO 2

Variação das absorvâncias em relação ao tempo desde a adição de indicador à amostra.

### QUADRO 3

Valores do pH em função de diferentes concentrações do indicador.

Tempo em minutos	absorvância em 470 mm	absorvância em 520 mm	coeficiente R	pH	indicador em ml	absorvância em 470 mm	absorvância em 520 mm	coeficiente R	pH
<b>AMOSTRA — 2</b>					<b>AMOSTRA — 2</b>				
0	0,879	0,796	0,905	3,64	0,01	0,232	0,201	0,866	3,70
2	0,987	0,867	0,877	3,68	0,02	0,449	0,378	0,820	3,77
4	1,032	0,880	0,833	3,75	0,03	0,674	0,570	0,846	3,73
6	1,013	0,860	0,849	3,73	0,04	0,854	0,714	0,836	3,75
8	1,013	0,854	0,843	3,74	0,05	0,991	0,830	0,837	3,74
10	1,018	0,854	0,839	3,74	0,06	1,143	0,959	0,839	3,74
<b>AMOSTRA — 5</b>					<b>AMOSTRA — 5</b>				
0	0,839	0,824	0,982	3,53	0,01	0,209	0,200	0,957	3,57
2	1,000	0,921	0,921	3,63	0,02	0,410	0,363	0,885	3,67
4	1,036	0,951	0,918	3,62	0,03	0,638	0,586	0,887	3,67
6	1,046	0,951	0,909	3,64	0,04	0,845	0,745	0,882	3,68
8	1,046	0,951	0,909	3,64	0,05	1,056	0,921	0,872	3,69
10	1,041	0,951	0,913	3,63	0,06	1,237	1,125	0,909	3,64
<b>AMOSTRA — 6</b>					<b>AMOSTRA — 6</b>				
0	0,854	0,848	0,993	3,51	0,01	0,235	0,220	0,932	3,60
2	0,991	0,932	0,940	3,59	0,02	0,409	0,377	0,923	3,62
4	1,036	0,967	0,934	3,60	0,03	0,585	0,548	0,937	3,60
6	1,036	0,967	0,933	3,60	0,04	0,796	0,721	0,906	3,64
8	1,041	0,967	0,929	3,61	0,05	1,000	0,921	0,921	3,62
10	1,036	0,967	0,933	3,60	0,06	1,161	1,086	0,935	3,60
<b>AMOSTRA — 8</b>					<b>AMOSTRA — 8</b>				
0	0,796	0,833	1,046	3,43	0,01	0,164	0,161	0,982	3,53
2	0,857	0,932	1,085	3,37	0,02	0,359	0,337	0,911	3,63
4	1,046	0,967	0,920	3,62	0,03	0,572	0,523	0,914	3,63
6	1,051	0,959	0,912	3,63	0,04	0,634	0,569	0,897	3,65
8	1,046	0,951	0,909	3,63	0,05	0,783	0,721	0,921	3,63
10	1,051	0,951	0,905	3,64	0,06	0,959	0,879	0,916	3,63
<b>AMOSTRA — 11</b>					<b>AMOSTRA — 11</b>				
0	0,928	0,796	0,858	3,71	0,01	0,207	0,174	0,841	3,74
2	1,086	0,879	0,809	3,79	0,02	0,449	0,368	0,824	3,76
4	1,108	0,886	0,800	3,80	0,03	0,723	0,572	0,791	3,80
6	1,119	0,893	0,798	3,80	0,04	0,979	0,775	0,792	3,80
8	1,131	0,893	0,791	3,80	0,05	1,194	0,951	0,796	3,80
10	1,108	0,893	0,806	3,79	0,06	1,377	1,108	0,805	3,79
<b>AMOSTRA — 22</b>					<b>AMOSTRA — 22</b>				
0	0,848	0,801	0,944	3,58	0,01	0,211	0,189	0,896	3,66
2	0,991	0,900	0,908	3,64	0,02	0,456	0,407	0,893	3,66
4	1,036	0,928	0,896	3,66	0,03	0,723	0,658	0,910	3,63
6	1,046	0,932	0,891	3,66	0,04	0,921	0,845	0,917	3,62
8	1,046	0,932	0,891	3,66	0,05	1,143	1,032	0,903	3,65
10	1,046	0,928	0,887	3,67	0,06	1,347	1,222	0,901	3,65
<b>AMOSTRA — 23</b>					<b>AMOSTRA — 23</b>				
0	0,772	0,848	1,098	3,55	0,01	0,215	0,221	1,027	3,46
2	1,009	1,009	1,000	3,50	0,02	0,419	0,418	0,998	3,50
4	1,046	1,000	0,956	3,57	0,03	0,654	0,634	0,969	3,54
6	1,022	1,000	0,978	3,54	0,04	0,879	0,848	0,964	3,55
8	1,032	0,991	0,960	3,56	0,05	1,088	1,056	0,972	3,54
10	1,032	0,991	0,960	3,56	0,06	1,284	1,276	0,993	3,52

#### 4 — DISCUSSÃO

Comparando os dados obtidos por ambos os métodos conforme quadro 1, pode-se observar que para as primeiras 23 amostras há boa concordância de resultados, o que demonstra a viabilidade do método empregado. Estas 23 amostras são de vinho rosé e branco, embora frisamos que a denominação de vinho branco é relativa pois nem sempre notamos diferenças entre branco e rosé.

Os limites de pH encontrados nestas amostras, por ambos os métodos, são levemente superiores aos encontrados na literatura (1). Salientou-se, no entanto, que este autor analisou vinho tinto e nossos resultados para estas 23 amostras referem-se a vinho branco e rosé. Além disso outros fatores, como o envelhecimento tem influência no pH dos vinhos (1) porém não detemo-nos a tipos de vinhos porque nosso objetivo é testar o funcionamento do método a soluções coloridas.

As últimas 5 amostras do quadro 1 são de vinho rosado e tinto, portanto com uma coloração muito forte e muito semelhante a provocada pelo indicador. Julgamos ser esta a causa da divergência de resultados entre ambos os métodos e não é aconselhável o método proposto a estes tipos de vinhos.

No quadro 2 encontram-se ainda valores da absorvância em função do tempo decorrido, desde a adição do indicador ao vinho. Leituras foram feitas de dois em dois minutos e nota-se que a adsorbância é crescente em função do tempo decorrido. Todavia o pH é praticamente o mesmo porque está relacionado com o cociente R, que se mantém quase constante uma vez que as duas absorvâncias crescem uniformemente nos dois comprimentos de onda em questão. Julga-se que a causa desta variação seja uma reação química não instantânea entre o vinho e o indicador.

Contudo é conveniente fazer as leituras depois de dez minutos da preparação da solução teste, quando as absorvâncias já são constantes conforme se pode observar no quadro 2. Pois do contrário é necessário muita habilidade, para que o intervalo de tempo entre as duas leituras seja mínimo e que idealmente deveria ser zero.

Embora no citado método o resultado final independe da concentração do indicador (2), encontra-se no quadro 3 valores de pH que realmente muito pouco diferem entre si e que foram obtidos com várias concentrações diferentes de indicador. Concentrações além desses limites ocasionariam absorvâncias que comprometeriam a sensibilidade do aparelho. Este estudo foi feito por causa da semelhança de

côres entre vinho e indicador nesta faixa de pH. Aventouse a hipótese que quanto maior a concentração do indicador tanto mais exato seria o resultado, porém as diferenças obtidas nestas circunstâncias são menores que a própria sensibilidade do método, que é de + 0,05. Mesmo assim faz excessão, em algumas amostras, a concentração de 0,01 ml de indicador, cuja causa é talvez uma absorbância muito baixa.

Importa observar que os resultados constantes nos quadros 2 e 3 não podem ser comparados com os do quadro 1, para uma mesma amostra, porque foram obtidos em dias diferentes. A amostra de vinho quando desarrolhada, altera seu pH de um dia para outro.

## 5 — RESUMO E CONCLUSÕES

Adicionou-se vermelho de metila a 28 amostras de vinho e determinou-se em espectrofotômetro as absorbâncias em 470 e 520 nm. O cociente R obtido destas duas absorbâncias foi relacionado com o pH do vinho através da seguinte equação:  $\text{pH} = 5,0 - 1,5 R$ . Ao mesmo tempo determinou-se o pH dos vinhos por contrôle potenciométrico.

Os resultados obtidos permitem tirar as seguintes conclusões:

1. O método espectrofotométrico preconizado pode ser aplicado na determinação do pH de vinhos classificados como branco ou rosé e não é recomendado para rosado ou tinto.
2. Confirma-se a idéia que o pH determinado pelo método espectrofotométrico proposto não depende da concentração do corante.
3. Após a adição do corante deve-se esperar no mínimo 10 minutos e só então efetuar a leitura para evitar diferenças relativas entre as duas absorbâncias.

## SUMMARY

The authors added methyl red to twenty eight wines from Rio Grande do Sul — Brazil and determined by spectrophotometer the absorbances on 470 and 520 nm. The R quotient from the two absorbances was in relationship to the wine's pH through the next equation:  $\text{pH} = 5.0 - 1.5 R$ . At the same time the authors determined the wine's pH by potentiometric control .

---

**6 — REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1) SCHMITZ, C.M. — **Contribuição para o estudo dos vinhos Sul-Riograndenses**, Santa Maria, 1962 (Tese).
- 2) SCHNEIDER, I. — **Determinação espectrofotométrica do pH com indicadores**, Santa Maria, 1969 (Tese).
- 3) SCHNEIDER, I. — **Rev. Fac. Med. — UFSM**, 3, 153 (1971).
- 4) SCHNEIDER, I. et alii — **Em impressão**.