

## A COR DO VINHO

### SUA AVALIAÇÃO EXACTA POR NOVO PROCESSO ESPECTROFOTOMÉTRICO

POR

GIL PIRES MARTINS

Laboratório Central de Normalização e Fiscalização de Produtos — Lisboa

### INTRODUÇÃO

O vinho representa para os países que o produzem um valor real que muito beneficia a sua economia, quer como produto para consumo interno, quer como elemento de exportação, influenciando favoravelmente uma balança de pagamentos tantas vezes deficitária.

Daí o interesse desde sempre suscitado no sentido de se obter um produto mais valorizado. Para isso, importa em primeiro lugar conhecer a composição do vinho através do seu estudo. Os trabalhos realizados até agora e os nomes dos autores a eles ligados bem demonstram a sua importância. Recuando pelos tempos fora, verificámos que o vinho é tão prodigioso que até a mitologia criou Baco para seu deus.

Todos os elementos que entram na composição do vinho são igualmente importantes, pois é das suas características e quantidades que depende, em muito, a qualidade. Não nos deteremos fazendo considerações acerca desses variadíssimos elementos, pois apenas nos interessa, para este trabalho, um deles: a cor. E se todos os outros componentes, pelo equilíbrio que lhe imprimem,

têm influência na valorização de um vinho, não resta qualquer dúvida de que a cor é a característica que em primeiro lugar impressiona e pode, desde logo, favorecer ou prejudicar o vinho em estudo, mesmo antes de qualquer outra determinação ou apreciação.

Os vinhos muito corados têm, nas transacções comerciais, um valor superior ao de um menos corado, mesmo em pé de igualdade para as outras características. Dado este interesse, que tanto respeita à produção como ao comércio, não é de estranhar que também este elemento cor tenha chamado a atenção de muitos técnicos que ao assunto dedicaram já alguns trabalhos.

Não se encontrou até agora um processo que permita com segurança e exactidão classificar os vinhos quanto à sua cor. A apresentação de um novo processo de avaliação da cor do vinho por espectrofotometria é o que nos propomos realizar ao longo deste trabalho, cientes da importância que o problema representa e da contribuição que pode trazer para mais amplo conhecimento de um produto de tão elevado valor.

## 1. MÉTODOS E PROCESSOS CONHECIDOS REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Reconhecida a importância que o problema da avaliação da cor do vinho representava, há muito que vários autores, (CANALS et COLLET, 1939; PATAKY, 1961, etc.), se debruçavam sobre ele e mais recentemente o próprio Office International de la Vigne et du Vin vinha recomendando a elaboração de um processo mais rigoroso do que os já conhecidos.

Embora de forma sumária vamos referir, neste capítulo, os métodos, processos ou técnicas apresentados para a solução do problema.

Os processos conhecidos para a avaliação da cor do vinho baseiam-se, em geral, na comparação do vinho em estudo com padrões obtidos de várias formas. Para estas determinações inventaram-se também diversos aparelhos.

Um dos processos mais antigos baseia-se no emprego do vinocolorímetro proposto por SALLERON em 1885 (cit. DUJARDIN-SALLERON, 1928) e consiste na comparação da tonalidade e intensidade de coloração de discos de cetim, tomados como padrões, com a tona-

lidade do vinho em análise contido numa tina de faces paralelas, fazendo-se variar a espessura deste até se obter a igualdade de intensidade com o padrão. A escala escolhida é a das tonalidades de *Chevreuil*, composta de 10 padrões que variam do violeta vermelho ou vermelho alaranjado, passando pelo vermelho franco.

Neste processo a cor do vinho é definida pela tonalidade em relação ao padrão, sendo a sua intensidade expressa pela espessura, em centésimos de milímetros, sob a qual o vinho em análise dá a um disco de cetim branco o mesmo aspecto do disco de cetim corado.

Outro processo, baseado este na utilização de uma solução corada como padrão, foi proposto por Roos (1930). Para a obtenção da solução padrão empregou o permanganato e o dicromato de potássio nas proporções de 150 miligramas do primeiro e 300 miligramas do segundo por litro de água destilada. A tonalidade vermelha violácea do permanganato aliada ao amarelo alaranjado do dicromato de potássio permite a obtenção, na proporção indicada, da coloração correspondente à de um vinho rosado, aproximadamente equivalente ao 3.º violeta vermelho da escala adoptada por SALLERON quando observado na espessura de 350 centésimos de milímetro.

A apreciação da cor do vinho em observação obtém-se, introduzindo alguns mililitros da solução padrão num tubo de ensaio e um centímetro cúbico de vinho noutra tubo de diâmetro interior igual ao do primeiro. Neste segundo tubo junta-se ácido sulfúrico a 0,005 em quantidade tal que se igualem as tonalidades do vinho e da solução padrão.

Mais recentemente, em 1959 e a pedido da sub-comissão dos métodos analíticos do O. I. V., WOBISCH et SCHNEYDER (1955, 1960) apresentaram uma técnica destinada a avaliar a intensidade da cor do vinho baseada na comparação, em determinadas condições, do vinho a ensaiar com uma solução de referência contendo 50 gramas de sulfato de cobalto com 7 moléculas de água.

Os processos descritos apresentam inconvenientes que derivam principalmente da alteração das tonalidades dos padrões utilizados e da modificação que o vinho possa sofrer quando se lhe junta soluções que, reagindo com a matéria corante não a mantêm na sua pureza inicial. Esta, como é sabido, é instável, reagindo com os constituintes do próprio vinho tais como o álcool, os ácidos, o oxigénio dissolvido ou fixado, sendo ainda uma substância mal

conhecida que varia de casta para casta e até, para uma mesma casta, em função do solo, do clima e do próprio processo de vinificação.

Convém ainda referir que a apreciação da cor do vinho por comparação com padrões corados está demasiado condicionada pela observação subjectiva, pois a impressão visual causada por uma cor varia de indivíduo para indivíduo.

Para obviar tanto quanto possível a estes e outros inconvenientes foram propostos outros processos baseados na medida da absorção da energia radiante pelo vinho.

E assim surgiu o processo de FAURE et PALLU (1935) com o emprego de uma célula fotoelétrica como meio de medição da intensidade da cor dos vinhos. Apoia-se na definição da densidade óptica dada pela expressão

$$D = \log \frac{I_0}{I_1}$$

em que

$I_0$  — é a intensidade do raio luminoso que incide na tina contendo o vinho em observação

e

$I_1$  — é a intensidade do raio luminoso depois de atravessado o vinho.

Estes autores adoptaram o ROB como unidade de intensidade de cor de um vinho expressa pela relação (1).

$$ROB = K \cdot D$$

em que

K = constante

D = densidade óptica

As observações foram efectuadas na zona do espectro correspondente à radiação azul (460 mμ) e numa tina de 5 mm de espessura.

Surgem ainda outros processos como o de BOUTARIC, FERRÉ e M.<sup>me</sup> ROY que demonstram, por um estudo espectrofotométrico,

(1) Conservamos os símbolos utilizados pelos autores embora se encontrem banidos da terminologia presentemente acordada, internacionalmente.

que o espectro de absorção apresenta um mínimo de intensidade para o comprimento de onda de 520 mμ (1), podendo definir-se a cor de um vinho pela sua densidade óptica para esse comprimento de onda de 520 mμ e pelo cociente  $h_1/h_2$  das suas densidades ópticas para comprimento de onda  $\lambda_1 = 480$  mμ e  $\lambda_2 = 640$  mμ, cociente este que permite determinar a cor.

SUDRAUD (1958) diz que a intensidade da cor de um vinho pode ser medida pela soma das densidades ópticas do vinho em tina de 1 cm de espessura para as radiações 420 e 520 mμ.

$$I = D_{420} + D_{520}$$

A radiação 520 corresponde ao máximo da curva das densidades ópticas do vinho tinto em função do comprimento de onda e mede a intensidade do vermelho. A radiação 420 corresponde a um mínimo da curva e mede a intensidade do amarelo.

A tonalidade do vinho é dada pela relação

$$T = \frac{D_{420}}{D_{520}}$$

SCHNEYDER (1962) apresenta processo idêntico ao anterior relacionando-o, no entanto, com o já proposto por ele e em que utiliza uma solução de referência constituída por sulfato de cobalto.

Os resultados obtidos por este processo são muito aproximados dos obtidos por SUDRAUD (1958).

Os processos descritos são de maior rigor que os baseados na comparação com padrões corados, embora apresentem também algumas deficiências. O de FAURE et PALLU (1935) indica a unidade ROB, atribuída arbitrariamente a um vinho tinto, para a medição de intensidade da cor, não se fazendo, porém, qualquer referência à tonalidade que não é medida.

Quanto aos outros processos apenas estudam o comportamento do vinho em determinados pontos do espectro e não ao longo dele.

(1) Embora a designação mais recentemente utilizada para a unidade de comprimento de onda seja o nanómetro (nm), menciona-se, ainda, a designação de milimicron (mμ) por ser aquela que figura nos trabalhos originais dos autores e que não quizemos alterar.

## 2. MÉTODOS TRICROMÁTICOS

Os processos apresentados para a avaliação ou medida da cor dos vinhos tintos, e que sumariamente se descreveram, revelam todos certas deficiências que não permitem a sua generalização com segurança. Daí a necessidade de se encontrar um método de mais larga aplicação, dando resultados não dependentes de factores variáveis como nos processos considerados. Pareceu-nos que o método tricromático, permitindo uma perfeita análise das cores e mantendo sempre as mesmas condições de trabalho garantiria a obtenção de resultados comparativos. Por isso o escolhemos e vamos descrever pois servirá, depois de devidamente definido, de base ao novo processo de avaliação da cor do vinho que apresentamos.

Quando se procede à determinação da cor de um corpo não luminoso, há que ter em conta dois aspectos. O primeiro considera o problema sob o ponto de vista físico. Medidas todas as grandezas energéticas respeitantes à radiação emanando, quer de uma fonte, quer de um meio reflector, quer de um corpo absorvente por transmissão, ou por difusão, o problema fica totalmente resolvido sob aquele ponto de vista físico.

Se se considerar, todavia, o efeito psicofisiológico, isto é, a sensação visual que se experimenta, encontramos grandes dificuldades. É evidente que duas radiações possuindo a mesma curva de repartição espectral de energia hão-de produzir no mesmo indivíduo, colocado em idênticas condições, a mesma sensação de cor. Mas a experiência mostra que duas radiações, acentuadamente diferentes do ponto de vista físico podem também produzir a mesma sensação visual.

As sensações coloridas que experimentamos dependem ao mesmo tempo da composição espectral da luz que nos impressiona, das propriedades fisiológicas da nossa vista e dos centros nervosos do nosso cérebro.

Se o problema físico da medida energética das luzes coloridas é relativamente simples, já o mesmo não acontece com o problema psicofisiológico das sensações que experimentamos. É necessário, evidentemente, eliminar desde logo os indivíduos anormais tais como os tricromatas anormais, os dicromatas e os monocromatas,

sofrendo de perturbações da visão colorida. É necessário, em seguida, porque a visão colorida varia notavelmente de indivíduo para indivíduo nos tricromatas normais, definir um «olho médio de referência» também designado «observador médio» (MOUGEOT et NIEDERHAUSER, 1951; DUVAL, 1948).

Além deste observador médio é ainda necessário definir a «luz branca» que desempenha um papel importante devido à sua falta de cromaticidade e que — em princípio — corresponde à luz chamada «do dia» (LE GRAND, 1948). Infelizmente esta última é extremamente variável segundo o lugar, a hora, a estação, o estado da atmosfera e segundo se trata de luz solar directa ou da luz difundida pelo céu azul ou difusa através das nuvens.

Para obviar a estes vários inconvenientes definiu a Commission Internationale de l'Eclairage (C. I. E.) um certo número de fontes padrão. Apenas faremos referência ao padrão C que corresponde mais ou menos à luz difundida por um céu coberto e que é o padrão adoptado geralmente para o estudo colorimétrico das superfícies ou dos filtros líquidos coloridos destinados a serem utilizados à «luz do dia».

Definidos estes elementos fundamentais o problema consiste em relacionar, quer directamente por meio de colorímetros, quer indirectamente por meio de dados espectrofotométricos, as grandezas físicas com as sensações de cor.

As cores são então «medidas» ou, antes, definidas por um conjunto de números. NEWTON, (cit. BOUMA, 1951) que definiu as bases da Colorimetria por volta de 1666, foi o primeiro a reconhecer que todas as sensações coloridas podiam ser reproduzidas por uma mistura de três radiações fundamentais convenientemente escolhidas. As ideias de NEWTON foram aperfeiçoadas por YOUNG, GRASSMANN MAXWELL, HELMHOLTZ e KOENIG e desses trabalhos resultou a colorimetria moderna (MOUGEOT et NIEDERHAUSER, 1951). Com base nela nasceram vários sistemas colorimétricos que podem variar segundo a escolha das componentes fundamentais, mas os mais importantes são os sistemas R. G. B. e X. Y. Z. da C. I. E.

### a) *Sistema internacional tricromático R. G. B.*

A Comissão Internacional de Iluminação (C. I. E.) resolveu adoptar em 1931, como sistema internacional, a representação espectral das cores pelas suas coordenadas tricromáticas. O método

tricromático faz intervir três radiações de referência ou componentes fundamentais:

- 1.º — Radiação vermelha, de comprimento de onda de 700 m $\mu$ ;
- 2.º — Radiação verde do mercúrio, de comprimento de onda de 546,1 m $\mu$ ;
- 3.º — Radiação azul do mercúrio, de comprimento de onda de 435,8 m $\mu$ .

A este sistema chamou-se sistema internacional tricromático R. G. B. (abreviatura das palavras inglesas Red, Green, Blue) (MOUGEOT et NIEDERHAUSER 1951; MELLON, 1950; MACKINNEY et LITTLE, 1962).

Neste sistema e para uma luz qualquer as medidas das três radiações são designadas geralmente pelos símbolos R, G, B a que se chama *componentes tricromáticas*. Se todas as cores podem ser definidas por três parâmetros é pois possível representá-las sempre no espaço. Podem utilizar-se, para isso, três eixos rectangulares ou oblíquos, como se faz em geometria analítica, sobre os quais se marcam os valores das componentes tricromáticas.

Na maioria dos casos, não sendo as medidas feitas senão em valor relativo consideram-se números r, g, b, proporcionais a R, G, B, e de soma igual à unidade que se chamam *coordenadas tricromáticas* da cor examinada. São estas coordenadas que se marcam sobre os eixos. Isto não é mais do que a aplicação da *lei da proporcionalidade das componentes tricromáticas*. Se dois campos luminosos produzem a mesma impressão colorida, esta igualdade colorimétrica persiste se se multiplicar ou dividir o seu fluxo luminoso por um mesmo número, mas não alterando as modificações espectrais e mantendo um nível de luminescência suficiente. Poder-se-ão, pois, escrever simbolicamente as duas equações colorimétricas seguintes (MOUGEOT et NIEDERHAUSER, 1951):

$$S = R + G + B$$

$$nS = nR + nG + nB$$

Isto significa que os pontos representativos, no espaço cromático, das cores dos campos S e nS, diferindo apenas pelo seu fluxo luminoso, se encontram na mesma recta passando pela origem das coordenadas (Fig. 1).

Quaisquer outras sensações coloridas reproduzíveis pela mistura das três radiações fundamentais têm coordenadas positivas. Estão compreendidas no triedro ORGB.

A lei da proporcionalidade das componentes tricromáticas mostra que é fácil separar o elemento cor do elemento fluxo luminoso. A cor propriamente dita depende então somente de dois parâmetros e é possível a sua representação num plano. Um ponto desse plano representará todas as cores diferindo apenas pelo seu fluxo luminoso. Este plano será evidentemente uma secção do triedro ORGB. A todas as luzes fisicamente realizáveis correspondem pontos interiores da área assim definida. Um ponto exterior representa uma entidade matemática à qual se deu o nome de

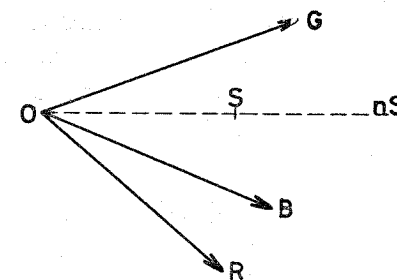


Fig. 1 — Representação gráfica das equações colorimétricas.

*estímulo irreal*; dir-se-à que os pontos interiores representam *estímulos reais*. Daí chamar-se também *estímulos* às coordenadas R, G, B.

O sistema R G B é essencialmente destinado às pesquisas puramente colorimétricas como sejam as novas medidas das coordenadas colorimétricas das cores espectrais.

#### b) Sistema XYZ

Com vista às aplicações gerais e com o fim de simplificar o mais possível os cálculos a C. I. E. definiu, por meio de uma transformação adequada, componentes X, Y, Z e coordenadas tricromáticas proporcionais x, y, z, de soma igual à unidade que apresentam determinadas vantagens sobre o método R G B, principalmente a de nunca serem negativas o que facilita os cálculos.

A este sistema chamou-se *Sistema XYZ* (MACKINNEY et LITTLE, 1962; JUDD, 1952). É o mais correntemente utilizado, demonstrando-se ser fácil passar-se de um sistema tricromático qualquer para outro bastando, para tanto, uma simples transformação homográfica.

Em relação ao sistema R G B as novas componentes tricromáticas do sistema X Y Z são dadas pelas relações (MOUGEOT et NIEDERHAUSER, 1951):

$$\begin{aligned} X &= 2,7689 R + 1,7519 G + 1,1302 B \\ Y &= R + 4,5909 G + 0,06012 B \\ Z &= 0,05650 G + 5,5944 B \end{aligned}$$

A representação de uma cor no sistema XYZ faz-se determinando as coordenadas tricromáticas com a ajuda, por um lado, da sua curva espectral e, por outro, dos *coeficientes de distribuição tricromáticos* cujos valores foram determinados pela C. I. E. em função do comprimento de onda e reunidos em tabelas.

Para o cálculo das coordenadas x, y, z recorre-se às fórmulas (REILLEY *et al.* 1960; BINDER, 1958)

$$\begin{aligned} x &= \frac{X}{X + Y + Z} \\ y &= \frac{Y}{X + Y + Z} \\ z &= \frac{Z}{X + Y + Z} \end{aligned}$$

donde

$$x + y + z = 1$$

À semelhança do que se referiu ao tratar-se do sistema RGB também neste sistema uma cor fica definida no plano pelas suas coordenadas x e y sendo Y o factor de luminância (WRIGHT, 1958). E surge assim o diagrama de cromaticidade da C. I. E.

Este diagrama não é mais que uma secção do triedro já referido ao tratar-se do sistema R G B e aplicado agora ao sistema X Y Z. Como então se disse uma cor podia depender apenas de dois parâmetros e ser representada num plano que é evidentemente uma secção do triedro.

c) *Método das ordenadas seleccionadas de Hardy*

Pela análise dos sistemas referidos verifica-se que as cores só ficam perfeitamente caracterizadas, considerando-se o seu estudo ao longo do espectro. Admitindo-se que o número de leituras que é possível efectuar é teoricamente infinito, HARDY verificou

que em certos intervalos os valores permaneciam sensivelmente constantes, podendo tomar-se a média como representativa do conjunto dos comprimentos de onda desse intervalo. Assim, concluiu que uma cor poderia ser definida física e rigorosamente mediante o conhecimento de valores de 100 T para 30 comprimentos de onda seleccionados que, em casos de menor rigor, se poderiam reduzir a 10, para cada estímulo. Tal método é conhecido como *método das ordenadas seleccionadas de Hardy*, (1938, cit. MACKINNEY et LITTLE, 1962) aplicável quer a superfícies, quer a filtros. Adoptamos este método para o estudo da cor do vinho pois este funciona como filtro quando contido em tinas de faces paralelas.

Recorrendo aos processos ou métodos adoptados até agora para a avaliação ou determinação da cor do vinho não se consegue resolver satisfatoriamente o problema, pois eles apresentam as deficiências já apontadas. Por isso, só um método tricromático que elimine todas aquelas falhas poderia solucionar o problema. Daí a adopção do método das ordenadas seleccionadas de Hardy.

3. PROCESSO PROPOSTO PARA A AVALIAÇÃO DA COR DO VINHO

Afirmou-se no capítulo anterior ser o método tricromático o mais seguro para o estudo das cores, pois é aquele que relaciona as grandezas físicas com as sensações de cor, eliminando qualquer interferência do observador.

Sendo o método de Hardy (1938) o método tricromático mais seguro para a resolução do nosso problema, foi dele que nos socorremos para o nosso processo espectrofotométrico de avaliação da cor do vinho.

a) *Aparelhos e utensílios*

*Espectrofotómetro* que permita medições respeitantes a transmissão de energia radiante na zona visível ou seja aproximadamente entre os comprimentos de onda de 380 a 780 nanómetros, com precisão suficiente para não diferirem as repetições de leitura de T mais de 0,005. No ajuste e manejo do aparelho seguem-se as instruções fornecidas pelo respectivo fabricante. Um espectrofotómetro registador facilita o trabalho.

Tinas com paredes ópticas paralelas, de quartzo ou vidro com índice de refração inferior a 1,5, devendo poder tapar-se para evitar a evaporação. As tinas utilizadas deverão conferir ao vinho em análise espessura  $b$  igual ou inferior a 1 cm.

*Centrifugadora* que permita aproximadamente 3.000 rotações por minuto.

b) *Preparação da amostra*

O vinho em análise deve apresentar-se completamente límpido. Como medida de segurança deverá sempre centrifugar-se durante 10 minutos a cerca de 3.000 rotações por minuto. Se for gasoso, ou com agulha, elimina-se o gás pelo vazio. A camada líquida límpida é lançada nas tinas para se proceder à determinação, seguindo as técnicas correntes e em uso no laboratório (NETTO, 1959; RAPOSO, 1958).

c) *Determinação*

Na espessura de  $b$  centímetros, utilizando a água bidestilada como líquido de referência, em igual espessura, medem-se em espectrofotómetro as transmitâncias  $T_1$  do vinho, nos seguintes comprimentos de onda, expressos em nanómetros, e relativamente ao iluminante C (Quadro I).

d) *Cálculo* <sup>(1)</sup>

Calculam-se as correspondentes transmitâncias  $T$ , em referência a 1 cm de espessura, pela fórmula

$$T = \sqrt{\frac{b}{T_1}}$$

(1) Na maioria dos vinhos a sua cor permite leituras directas de transmitâncias  $T$ , pois são transparentes em todos os comprimentos de onda indicados, quando contidos nas tinas que conferem aos líquidos a espessura  $b = 1$  cm. Evita-se assim o cálculo de  $T$ , visto ser neste caso  $T = T_1$ , segundo a fórmula dada.

Nos vinhos muito corados, opacos na espessura de 1 cm, em todos ou determinados comprimentos de onda indicados, é necessário utilizar tinas que conferem aos líquidos menor espessura. As de  $b = 0,5$  cm de espessura abreviam o cálculo de  $T$ , visto ser neste caso  $T = T_1^2$ , segundo a fórmula dada.

QUADRO I

N.º	X	Y	Z	N.º
1	424,4	465,9	414,1	1
2	435,5	489,4	422,2	2
3	443,9	500,4	426,3	3
4	452,1	508,7	429,4	4
5	461,2	515,1	432,0	5
6	474,0	520,6	434,3	6
7	531,2	525,4	436,5	7
8	544,3	529,8	438,6	8
9	552,4	533,9	440,6	9
10	558,7	537,7	442,5	10
11	564,1	541,4	444,4	11
12	568,9	544,9	446,3	12
13	573,2	548,4	448,2	13
14	577,3	551,8	450,1	14
15	581,3	555,1	452,1	15
16	585,0	558,5	454,0	16
17	588,7	561,9	455,9	17
18	592,4	565,3	457,9	18
19	596,0	568,9	459,9	19
20	599,6	572,5	462,0	20
21	603,3	576,4	464,1	21
22	607,0	580,5	466,3	22
23	610,9	584,8	468,7	23
24	615,0	589,6	471,4	24
25	619,4	594,8	474,3	25
26	624,2	600,8	477,7	26
27	629,8	607,7	481,8	27
28	636,6	616,1	487,2	28
29	645,9	627,3	495,2	29
30	663,0	647,4	511,2	30

As três somas de trinta parcelas de transmitâncias  $T$ , referidas a 1 cm de espessura, correspondentes a cada coluna de comprimentos de onda já indicados, são multiplicadas, respectivamente,

a primeira pelo factor 0,03268,  
a segunda pelo factor 0,03333,  
a terceira pelo factor 0,03938.

Obtêm-se, assim, os valores dos estímulos X, Y e Z que se exprimem em termos de percentagem.

A partir dos valores X, Y e Z, calculam-se as coordenadas cromáticas x e y, pelas equações seguintes:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z}$$

e) **Resultados**

A cor do vinho à transparência do iluminante C na espessura de 1 cm, é dada pelo ponto do diagrama de cromaticidade da C. I. E. definido por x e y, respectivamente em abcissa e ordenada.

A percentagem de luminância ou factor de luminância é o valor de Y, determinado (0 para opaco e 100 para incolor).

#### 4. APLICAÇÃO DO PROCESSO PROPOSTO

Estando as soluções coradas no domínio de aplicabilidade do método das ordenadas seleccionadas de Hardy, desde que funcionem como filtros e o solvente que as compõe não apresente absorção própria, pareceu-nos que o mesmo método poder-se-ia aplicar à determinação da cor de vinhos nas mesmas condições.

Mas sabedores de como é complexa a composição de um vinho, havia que verificar se as substâncias que o constituem tais como ácidos, sais dissolvidos, taninos, etc., não iriam interferir, falseando ou modificando os resultados. Aquele método só poderia aplicar-se com segurança desde que a absorção dependesse apenas da matéria corante do vinho e não houvesse intervenção das substâncias referidas, pois só assim se verificaria a lei de Beer, condição de aplicabilidade do método.

Para verificar o que acaba de expor-se fizeram-se ensaios de descoramento de vinhos por meio de carvão animal activado e no filtrado procedeu-se às determinações exigidas pelo método de Hardy.

Num dos ensaios de descoramento tomaram-se dois vinhos de características completamente diferentes para assim verificar se os outros elementos constituintes, além da cor, teriam interferência.

Os vinhos utilizados foram o Agueira (Rosé) 1961 e o *Grand Noir*, do Douro 1962, que deram os seguintes resultados:

Vinhos	x	y
Agueira (Rosé)	0,3105	0,3168
<i>Grand Noir</i> (Douro)	0,3107	0,3173

Fazendo um ensaio com a água bidestilada que serviu sempre, ao longo do nosso trabalho, de líquido de referência obtivemos para coordenadas.

$$x = 0,3099$$

$$y = 0,3164$$

Da apreciação e comparação dos resultados obtidos concluiu-se que as substâncias que entram na composição do vinho, além da matéria corante, não sofrem qualquer absorção significativa, pois os vinhos descorados comportam-se praticamente como o líquido de referência e, por isso mesmo, a lei de Beer é perfeitamente aplicável aos vinhos.

Concretamente definidas as possibilidades de aplicação do método de Hardy e a validade do processo proposto para a avaliação exacta da cor do vinho, ensaiaram-se várias amostras de vinhos de tipos e proveniências diversos.

As determinações foram efectuadas com um espectrofotómetro Beckman DU, usando-se tinas de paredes ópticas paralelas, de vidro e conferindo ao vinho em análise espessura igual a 1 cm. Como líquido de referência empregou-se água bidestilada.

Eliminadas todas as dúvidas quanto à possível interferência de outras substâncias constituintes do vinho que não a cor, como se verificara no ensaio com vinhos descorados já referido, prepararam-se as amostras a ensaiar.

Esta preparação consistiu numa centrifugação durante 10 minutos a cerca de 3.000 rotações por minuto, e teve por fim eliminar qualquer partícula em suspensão no vinho que pudesse sofrer absorção. O vinho límpido foi então lançado nas tinas, procedendo-se, em seguida, às determinações da transmissão nos comprimentos de onda já indicados.



A preparação da amostra por centrifugação para a obtenção de um líquido límpido é a única aconselhável, não se devendo recorrer à filtração afim de evitar a fixação de matéria corante pelo filtro, o que alteraria a sua concentração no vinho em análise. Os vinhos não devem sofrer qualquer modificação no seu estado ou composição.

Os resultados obtidos para os vinhos analisados constam do seguinte quadro:

QUADRO II — *Vinhos observados na espessura b = 1 cm*  
Iluminante C

N.º	Designação	Origem	X	Y
1	Aguieira (rosé, descorado)	Águeda	0,3105	0,3168
2	Grand Noir (descorado)	Douro	0,3107	0,3173
3	Boal Branco	Lagos	0,3476	0,3580
4	Palhete	Lisboa	0,4370	0,3414
5	Moscatel Preto	Anadia	0,4226	0,3314
6	Carinhana	Douro	0,5783	0,2999
7	Aguieira (rosé)	Águeda	0,3686	0,3216
8	Tinta Pinheira	Dão	0,7239	0,2761
9	Grand Noir	Douro	0,7342	0,2657
10	Aguieira 1940	Águeda	0,6029	0,3428
11	Aguieira Garrafeira	Águeda	0,6498	0,3490
12	Porto 1934	Douro	0,5972	0,3873
13	Porto 1962	Douro	0,7438	0,2562

Sem qualquer intuito de especulação ou mesmo de estabelecer confronto com outros métodos ou processos já indicados apresentamos, no entanto, o diagrama das cores da C. I. E. (Fig. 2) e sobre ele a localização dos vinhos a cuja análise procedemos.

Verifica-se a sua separação por grupos que correspondem à designação comercial geralmente usada. Os n.ºs 4 e 5 localizam-se numa zona que, pela sua cor, bem pode caracterizar os vinhos comercialmente designados de «palhete». O n.º 7 tende mais para o «rosé», enquanto que os n.ºs 8, 9, 10, 11 e 13 se fixam na zona mais intensa do vermelho indicativa dos «tintos».

O vinho n.º 3 situa-se na zona do amarelo, confirmando assim a cor característica dos vinhos brancos.

Note-se ainda que os dois vinhos em que se procedeu ao descoramento, n.ºs 1 e 2, se situam quase no centro do diagrama

a par do ponto correspondente ao líquido de referência, na zona branca.

Nos Quadros III, IV, V e VI pormenorizaremos as operações efectuadas para a determinação dos valores x e y em alguns vinhos.

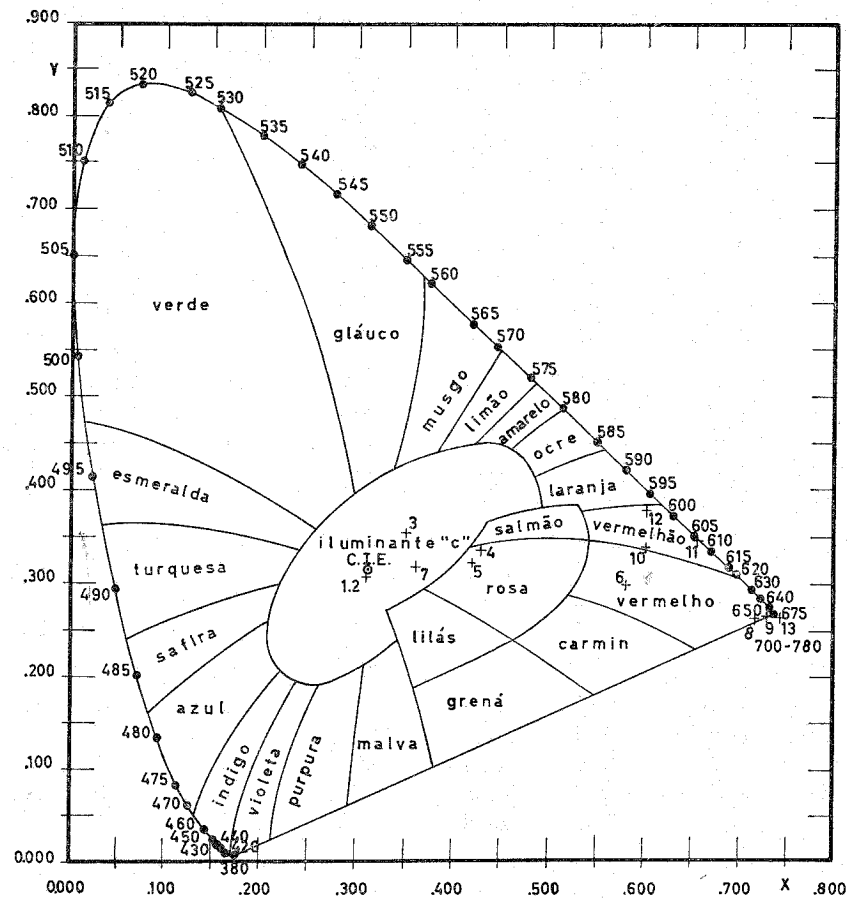


Fig. 2 — Diagrama de cromaticidade.

No decurso do nosso trabalho e ao analisar os vinhos mais intensamente corados verificou-se que, utilizando tinas que conferem a espessura de 1 cm ao vinho, não era possível efectuando as leituras exigidas pelo método de Hardy, pelo que os resultados obtidos poderiam ser afectados de um erro.

Procedeu-se, então, a ensaios em idênticas condições das já descritas, mas utilizando tinas que conferissem uma espessura de

QUADRO III — N.º 3 — Boal Branco (Lagos)

Cálculo dos estímulos X Y Z de uma superfície ou filtro pelo método das ordenadas seleccionadas, de Hardy

Illuminante C

N.º	X		Y		Z		N.º
	λ	T %	λ	T %	λ	T %	
1	424,4	46,2	465,9	60,0	414,1	40,2	1
2	435,5	50,5	489,4	67,2	422,2	45,0	2
3	443,9	53,1	500,4	69,6	426,3	47,0	3
4	452,1	55,9	508,7	70,5	429,4	48,0	4
5	461,2	58,2	515,1	74,1	432,0	49,2	5
6	474,0	62,9	520,6	75,8	434,3	50,2	6
7	531,2	77,1	225,4	76,4	436,5	51,0	7
8	544,3	80,1	529,8	77,1	438,6	51,2	8
9	552,4	82,0	533,9	78,0	440,6	52,3	9
10	558,7	83,0	537,7	78,8	442,5	52,5	10
11	564,1	83,7	541,4	80,0	444,4	53,8	11
12	568,9	83,0	544,9	80,1	446,3	53,5	12
13	573,2	84,5	548,4	81,0	448,2	55,0	13
14	577,3	85,8	551,8	82,0	450,1	55,5	14
15	581,3	85,5	555,1	82,5	452,1	55,9	15
16	585,0	86,0	558,5	83,0	454,0	56,5	16
17	588,7	85,9	561,9	83,5	455,9	57,0	17
18	592,4	85,3	565,3	84,0	457,9	56,9	18
19	596,0	87,8	568,9	83,0	459,9	58,1	19
20	599,6	87,6	572,5	82,5	462,0	59,0	20
21	603,3	88,0	576,4	85,1	464,1	59,5	21
22	607,0	88,8	580,5	85,0	466,3	60,3	22
23	610,9	89,0	584,8	86,0	468,7	61,0	23
24	615,0	89,0	589,6	86,2	471,4	61,7	24
25	619,4	88,8	594,8	86,0	474,3	62,9	25
26	624,2	89,7	600,8	88,0	477,7	63,6	26
27	629,8	90,4	607,7	88,8	481,8	64,4	27
28	636,6	91,0	616,1	89,2	487,2	65,5	28
29	645,9	91,6	627,3	91,0	495,2	68,5	29
30	663,0	91,5	647,4	91,2	511,2	73,1	30
Totais	2.401,9		2.425,6		1.688,3		

Fact. mult.: 0,03268

0,03333

0,03938

$$X = 2.401,9 \times 0,03268 = 79,494092$$

$$Y = 2.425,6 \times 0,03333 = 80,845248$$

$$Z = 1.688,3 \times 0,03938 = 66,485254$$

$$X + Y + Z = 225,824594$$

$$x = \frac{78,494092}{225,824594} = 0,3476$$

$$y = \frac{80,845248}{225,824594} = 0,3580$$

QUADRO IV — N.º 5 — Moscatel Preto (Anadia)

Cálculo dos estímulos X Y Z de uma superfície ou filtro pelo método das ordenadas seleccionadas, de Hardy

Illuminante C

N.º	X		Y		Z		N.º
	λ	T %	λ	T %	λ	T %	
1	424,4	20,8	465,9	20,9	414,1	19,5	1
2	435,5	20,5	489,4	20,4	422,2	20,5	2
3	443,9	20,6	500,4	19,2	426,3	20,2	3
4	452,1	20,8	508,7	18,5	429,4	20,2	4
5	461,2	20,8	515,1	18,5	432,0	20,2	5
6	474,0	20,9	520,6	18,8	434,3	20,5	6
7	531,2	19,6	525,4	19,0	436,5	20,5	7
8	544,3	22,2	529,8	19,3	438,6	20,5	8
9	552,4	24,8	533,9	20,0	440,6	20,5	9
10	558,7	27,0	537,7	20,6	442,5	20,2	10
11	564,1	29,3	541,4	21,6	444,4	20,8	11
12	568,9	30,5	544,9	22,2	446,3	20,4	12
13	573,2	33,5	548,4	23,2	448,2	20,8	13
14	577,3	35,5	551,8	24,8	450,1	20,8	14
15	581,3	37,8	555,1	25,6	452,1	20,8	15
16	585,0	40,1	558,5	27,0	454,0	20,8	16
17	588,7	42,1	561,9	28,2	455,9	20,8	17
18	592,4	44,3	565,3	29,5	457,9	20,5	18
19	596,0	48,0	568,9	30,5	459,9	20,8	19
20	599,6	50,0	572,5	32,2	462,0	20,9	20
21	603,3	53,5	576,4	35,1	464,1	20,9	21
22	607,0	56,0	580,5	37,0	466,3	21,0	22
23	610,9	59,0	584,8	40,1	468,7	20,9	23
24	615,0	61,0	589,6	42,5	471,4	20,9	24
25	619,4	63,2	594,8	46,1	474,3	20,9	25
26	624,2	66,2	600,8	53,0	477,7	21,0	26
27	629,8	70,0	607,7	56,0	481,8	20,5	27
28	636,6	75,8	616,1	62,0	487,2	20,1	28
29	645,9	78,0	627,3	69,0	495,2	20,0	29
30	663,0	82,0	647,4	78,5	511,2	18,7	30
Totais	1.273,8		979,3		615,1		

Fact. mult.: 0,03268

0,03333

0,03938

$$X = 1.273,8 \times 0,03268 = 41,627784$$

$$Y = 979,3 \times 0,03333 = 32,640069$$

$$Z = 615,1 \times 0,03938 = 24,222638$$

$$X + Y + Z = 98,490496$$

$$x = \frac{41,627784}{98,490496} = 0,4226$$

$$y = \frac{32,640069}{98,490496} = 0,3314$$

QUADRO V — N.º 7 — *Aguieira (rosé) 1962*

Cálculo dos estímulos X Y Z de uma superfície ou filtro pelo método das ordenadas seleccionadas, de Hardy

Illuminante C

N.º	X		Y		Z		N.º
	λ	T %	λ	T %	λ	T %	
1	424,4	48,7	465,9	50,2	414,1	46,5	1
2	435,5	50,1	489,4	46,5	422,2	48,5	2
3	443,9	50,5	500,4	44,0	426,3	49,0	3
4	452,1	50,8	508,7	42,8	429,4	49,3	4
5	461,2	50,9	515,1	42,0	432,0	49,5	5
6	474,0	49,3	520,6	42,5	434,3	49,8	6
7	531,2	44,0	525,4	42,8	436,5	50,1	7
8	544,3	48,8	529,8	43,5	438,6	50,1	8
9	552,4	53,0	533,9	44,7	440,6	50,2	9
10	558,7	56,8	537,7	45,8	442,5	50,2	10
11	564,1	61,0	541,4	47,2	444,4	50,5	11
12	568,9	64,0	544,9	48,8	446,3	50,6	12
13	573,2	67,5	548,4	50,8	448,2	50,7	13
14	577,3	69,5	551,8	52,5	450,1	50,7	14
15	581,3	72,0	555,1	55,0	452,1	50,8	15
16	585,0	75,0	558,5	56,8	454,0	50,8	16
17	588,7	76,8	561,9	59,2	455,9	50,8	17
18	592,4	78,9	565,3	61,5	457,9	50,9	18
19	596,0	81,0	568,9	64,0	459,9	50,9	19
20	599,6	82,0	572,5	66,8	462,0	50,8	20
21	603,3	84,0	576,4	69,0	464,1	50,8	21
22	607,0	85,5	580,5	72,0	466,3	50,0	22
23	610,9	86,7	584,8	75,0	468,7	50,1	23
24	615,0	88,0	589,6	77,3	471,4	50,1	24
25	619,4	89,0	594,6	80,1	474,3	49,3	25
26	624,2	90,0	600,8	83,5	477,7	48,8	26
27	629,8	91,5	607,7	85,5	481,8	47,5	27
28	636,6	93,2	616,1	82,2	487,2	47,0	28
29	645,9	94,0	627,3	91,0	495,2	45,0	29
30	663,0	95,2	647,4	94,0	511,2	42,2	30
Totais	2.127,7		1.817,0		1.481,5		

Fact. mult.: 0,03268

0,03333

0,03938

$$\begin{aligned}
 X &= 2.127,7 \times 0,03268 = 69,533236 \\
 Y &= 1.817,0 \times 0,03333 = 60,560610 \\
 Z &= 1.481,5 \times 0,03938 = 58,341470 \\
 X + Y + Z &= 188,435316
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 x &= \frac{69,533236}{188,435316} = 0,3686 \\
 y &= \frac{60,560610}{188,435316} = 0,3216
 \end{aligned}$$

QUADRO VI — N.º 10 — *Aguieira (tinto) 1940*

Cálculo dos estímulos X Y Z de uma superfície ou filtro pelo método das ordenadas seleccionadas, de Hardy

Illuminante C

N.º	X		Y		Z		N.º
	λ	T %	λ	T %	λ	T %	
1	424,4	1,4	465,9	1,2	414,1	0,9	1
2	435,5	1,1	489,4	1,2	422,2	1,1	2
3	443,9	1,5	500,4	1,2	426,3	1,4	3
4	452,1	1,5	508,7	1,0	429,4	1,4	4
5	461,2	1,2	515,1	1,1	432,0	1,1	5
6	474,0	1,5	520,6	1,3	434,3	1,2	6
7	531,2	1,8	525,4	1,5	436,5	1,1	7
8	544,3	2,5	529,8	1,6	438,6	1,1	8
9	552,4	3,0	533,9	2,0	440,6	1,5	9
10	558,7	4,0	537,7	2,0	442,5	1,6	10
11	564,1	5,0	541,4	2,5	444,4	1,5	11
12	568,9	6,1	544,9	2,5	446,3	1,8	12
13	573,2	7,0	548,4	2,8	448,2	1,5	13
14	577,3	8,1	551,8	3,0	450,1	1,5	14
15	581,3	9,8	555,1	3,1	452,1	1,5	15
16	585,0	11,0	558,5	4,0	454,0	1,5	16
17	588,7	13,1	561,9	4,5	455,9	1,5	17
18	592,4	15,1	565,3	5,0	457,9	1,5	18
19	596,0	17,8	568,9	6,1	459,9	1,5	19
20	599,6	19,8	572,5	6,8	462,0	1,2	20
21	603,3	22,5	576,4	8,0	464,1	1,3	21
22	607,0	26,0	580,5	9,5	466,3	0,8	22
23	610,9	29,2	584,8	11,0	468,7	1,3	23
24	615,0	33,0	589,6	13,8	471,4	1,5	24
25	619,4	36,2	594,8	16,8	474,3	1,5	25
26	624,2	40,0	600,8	21,5	477,7	1,2	26
27	629,8	46,0	607,7	26,0	481,8	1,2	27
28	636,6	50,5	616,1	34,2	487,2	1,2	28
29	645,9	58,0	627,3	44,1	495,2	1,5	29
30	663,0	69,0	647,4	59,2	511,2	1,1	30
Totais	535,5		298,5		40,0		

Fact. mult.: 0,03268

0,03333

0,03938

$$\begin{aligned}
 X &= 535,5 \times 0,03268 = 17,500140 \\
 Y &= 298,5 \times 0,03333 = 9,949005 \\
 Z &= 40,0 \times 0,03938 = 1,575200 \\
 X + Y + Z &= 29,024345
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 x &= \frac{17,500140}{29,024345} = 0,6029 \\
 y &= \frac{9,949005}{29,024345} = 0,3428
 \end{aligned}$$

QUADRO VII — *Palhete (Lisboa)*

Valores de T % para b = 1 cm calculados com base em  
b = 0,5 cm (T<sub>1</sub> %) Illuminante C

N.º	X			Y			Z			N.º
	λ	T <sub>1</sub> %	T %	λ	T <sub>1</sub> %	T %	λ	T <sub>1</sub> %	T %	
1	424,4	4,0	16,0	465,9	4,4	19,6	414,1	3,8	14,5	1
2	435,5	4,2	18,0	489,4	4,3	18,6	422,2	4,0	16,0	2
3	443,9	4,3	18,6	500,4	4,2	17,8	426,3	4,0	16,3	3
4	452,1	4,3	19,0	508,7	4,2	17,5	429,4	4,2	17,5	4
5	461,2	4,4	19,6	515,1	4,2	17,8	432,0	4,2	17,8	5
6	474,0	4,4	19,6	520,6	4,1	17,2	434,3	4,1	17,2	6
7	531,2	4,3	18,6	525,4	4,1	17,2	436,5	4,2	18,0	7
8	544,3	4,7	22,2	529,8	4,1	17,2	438,6	4,3	18,6	8
9	552,4	5,0	25,1	533,9	4,4	19,6	440,6	4,3	18,6	9
10	558,7	5,2	27,5	537,7	4,6	21,0	442,5	4,3	18,6	10
11	564,1	5,5	30,0	541,4	4,5	20,2	444,4	4,3	18,6	11
12	568,9	5,7	32,0	544,9	4,8	22,8	446,3	4,3	19,0	12
13	573,2	5,8	34,3	548,4	4,7	22,5	448,2	4,3	19,0	13
14	577,3	6,1	37,0	551,8	5,0	25,1	450,1	4,3	19,0	14
15	581,3	6,1	38,0	555,1	5,1	25,8	452,1	4,3	19,0	15
16	585,0	6,5	42,5	558,5	5,2	27,5	454,0	4,3	19,2	16
17	588,7	6,5	42,5	561,9	5,4	29,2	455,9	4,3	19,2	17
18	592,4	7,2	51,8	565,3	5,6	31,0	457,9	4,4	19,6	18
19	596,0	7,1	51,0	568,9	5,7	32,6	459,9	4,4	19,6	19
20	599,6	7,3	54,4	572,5	5,8	34,3	462,0	4,3	19,2	20
21	603,3	7,5	56,6	576,4	6,0	36,2	464,1	4,4	19,6	21
22	607,0	7,5	56,0	580,5	6,1	38,0	466,3	4,4	19,6	22
23	610,9	7,7	59,5	584,8	6,5	42,5	468,7	4,4	19,6	23
24	615,0	8,1	66,0	589,6	6,6	44,0	471,4	4,4	19,6	24
25	619,4	8,2	67,5	594,8	7,1	50,0	474,3	4,4	19,6	25
26	624,0	8,5	72,5	600,8	7,3	53,8	477,7	4,4	19,6	26
27	629,8	8,6	74,0	607,7	7,5	56,0	481,8	4,3	19,0	27
28	636,6	8,9	79,5	616,1	8,2	67,0	487,2	4,3	18,6	28
29	645,9	9,0	82,0	627,3	8,6	74,0	495,2	4,2	18,0	29
30	663,0	10,0	100,0	647,4	9,1	83,0	511,2	4,1	17,0	30
Totais			1.331,9			999,0			554,7	

Fact. mult. : 0,03268

0,03333

0,03938

$$X = 1.331,9 \times 0,03268 = 43,526492$$

$$Y = 999,0 \times 0,03333 = 33,296670$$

$$Z = 554,7 \times 0,03938 = 21,844086$$

$$X + Y + Z = 98,667248$$

$$x = \frac{43,526492}{98,667248} = 0,4411$$

$$y = \frac{33,296670}{98,667248} = 0,3374$$

QUADRO VIII — *Palhete (Lisboa)*

Cálculo dos estímulos X Y Z de uma superfície ou filtro pelo método  
das ordenadas seleccionadas, de Hardy : b = 1 cm.

Illuminante C

N.º	X		Y		Z		N.º
	λ	T %	λ	T %	λ	T %	
1	424,4	16,5	465,9	19,5	414,1	15,0	1
2	435,5	18,0	489,4	19,0	422,2	16,5	2
3	443,9	18,5	500,4	18,0	426,3	17,0	3
4	452,1	19,2	508,7	18,0	429,4	17,0	4
5	461,2	19,2	515,1	18,0	432,0	17,2	5
6	474,0	19,5	520,6	18,2	434,3	17,5	6
7	531,2	19,4	525,4	18,8	436,5	18,0	7
8	544,3	23,0	529,8	18,8	438,6	18,1	8
9	552,4	25,5	533,9	20,0	440,6	18,3	9
10	558,7	28,0	537,7	20,0	442,5	18,2	10
11	564,1	30,5	541,4	20,0	444,4	19,0	11
12	568,9	32,5	544,9	22,0	446,3	19,0	12
13	573,2	35,0	548,4	24,0	448,2	19,0	13
14	577,3	37,0	551,8	25,5	450,1	19,2	14
15	581,3	39,0	555,1	26,5	452,1	19,2	15
16	585,0	44,0	558,5	28,0	454,0	19,5	16
17	588,7	44,0	561,9	29,5	455,9	19,5	17
18	592,4	47,5	565,3	31,0	457,9	19,5	18
19	596,0	51,5	568,9	32,5	459,9	19,5	19
20	599,6	53,5	572,5	35,0	462,0	19,5	20
21	603,3	56,5	576,4	37,0	464,1	19,5	21
22	607,0	61,0	580,5	38,8	466,3	19,5	22
23	610,9	62,0	584,8	44,0	468,7	19,5	23
24	615,0	67,0	589,6	46,5	471,4	19,5	24
25	619,4	68,8	594,8	50,0	474,3	19,5	25
26	624,2	71,3	600,8	55,0	477,7	19,5	26
27	629,8	75,0	607,7	61,0	481,8	19,5	27
28	636,6	78,0	616,1	67,2	487,2	19,0	28
29	645,9	80,0	627,3	72,8	495,2	18,5	29
30	663,0	85,2	647,4	81,0	511,2	18,0	30
Totais		1.326,1		1.015,6		557,7	

Fact. mult. : 0,03268

0,03333

0,03938

$$X = 1.326,1 \times 0,03268 = 43,336948$$

$$Y = 1.015,6 \times 0,03333 = 33,849948$$

$$Z = 557,7 \times 0,03938 = 21,962226$$

$$X + Y + Z = 99,149122$$

$$x = \frac{43,336948}{99,149122} = 0,4370$$

$$y = \frac{33,849949}{99,149122} = 0,3414$$

0,5 cm ao vinho. Os resultados obtidos foram satisfatórios e é possível referi-los à espessura de 1 cm que adoptamos como unidade de referência. Basta, para isso, proceder de harmonia com o indicado na alínea c) *Determinação*, do n.º 3.

No Quadro VII referem-se os resultados de um dos ensaios efectuados.

Os valores de T% obtidos fazendo a observação do vinho em tina que confere uma espessura de 0,5 cm são comparáveis aos apurados quando se trabalha com uma tina conferindo ao mesmo vinho a espessura de 1 cm como se verifica da análise dos quadros VII e VIII. É evidente que há leves desvios que nada têm de anormal pois resultam da dificuldade de estimar, ao proceder-se no espectrofotómetro às leituras da transmitância, valores compreendidos entre divisões muito próximas dos nónios e que é preciso fraccionar.

Os resultados obtidos para as coordenadas x e y demonstram não ser significativo o erro originado pelos desvios referidos, não sendo por isso afectados como se verifica, comparando-os:

b = 0,5 cm . . . . .	x = 0,4411	y = 0,3374
b = 1 cm . . . . .	x = 0,4370	x = 0,3414

Embora os resultados se exprimam com 4 algarismos na parte decimal, sendo necessário fazer-se a representação gráfica num sistema de eixos rectangulares ou no diagrama das cores apenas se utilizariam 2 algarismos. Nestas condições os resultados obtidos são idênticos devido ao arredondamento a que se teria de proceder, dando assim  $x = 0,44$  e  $y = 0,34$ .

### 5. CONCLUSÕES

Demonstrou-se que o processo espectrofotométrico descrito para a avaliação exacta da cor do vinho é perfeitamente aplicável a qualquer vinho e é aquele que mais rigor apresenta, sobretudo quando comparado com os métodos ou processos até agora utilizados. Esse rigor provém do facto de ele se apoiar num método tricromático que permite o estudo das cores com absoluta segurança e sempre em idênticas condições de trabalho. Demonstrou-se ainda que o vinho satisfazia em todos os aspectos às exigências do método podendo, portanto, a aplicação deste generalizar-se também ao estudo do vinho quando tomado como filtro corado.

Sendo assim, com este novo processo fica aberto um largo campo para o estudo e classificação dos vinhos portugueses quanto à cor, empregando uma técnica rigorosa que considera os vinhos na sua genuinidade, única garantia para uma avaliação exacta da cor, como vimos.

Realizado o estudo dos vinhos das várias regiões vitivinícolas do nosso país pelo processo descrito, poder-se-ão, então, estabelecer coordenadas x e y que, depois de devidamente interpretadas, permitam o estabelecimento de limites para a constituição de vários grupos de vinhos classificados quanto à sua cor e segundo a terminologia comercialmente usada como seja: rosé, palhete, tinto, etc.

Definidas as coordenadas que permitam esse agrupamento dos vinhos quanto à sua cor nos tipos geralmente aceites pelo comércio poder-se-à, em cada ano e à semelhança do que se adopta para o grau alcoólico, estabelecer os limites, em função de x, y e Y a que deverão obedecer as várias classes de cores.

Sendo do conhecimento geral que a matéria corante pode variar de ano para ano em função das condições climáticas, apresentando-se os vinhos mais ou menos corados, podem, ainda, adaptar-se perfeitamente os limites determinados a essa variação tal como para o grau alcoólico.

Estabelecidas estas normas, deixar-se-ão de verificar tantos motivos para reclamações muitas vezes causadas por critérios subjectivos e tão frequentes na comercialização dos vinhos.

Com base no processo apresentado poder-se-à agir com critério uniforme e de maneira segura, arredando qualquer possibilidade de erro.

Apresentando este novo processo nada mais pretendemos do que contribuir para um mais amplo e perfeito conhecimento de um produto cuja valorização tem na economia portuguesa um papel dos mais relevantes.

### RÉSUMÉ

LA COULEUR DU VIN — NOUVELLE MÉTHODE DE DÉTERMINATION PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE.

Étant donnée la grande valeur qu'il représente pour les pays producteurs, le vin est un produit sur lequel ont été faites des études profondes et exactes, du point de vue technique. La couleur a toutefois donné lieu à plusieurs études, mais on n'a pas obtenu,

jusqu'à présent, une méthode facile et sûre pour sa détermination. La méthode proposée, en s'appuyant sur l'application de la méthode spectrophotométrique des ordonnées sélectionnées de Hardy, permet l'évaluation exacte de la couleur des vins dans les mêmes conditions qu'elle serait établie par la perception visuelle humaine, mais sans l'erreur subjective des méthodes employées jusqu'à maintenant.

Pour l'application de cette méthode il est nécessaire de définir un «observateur moyen» et une source étalon—la source «C» de la Commission Internationale de l'Éclairage—qui est la plus ressemblante à la lumière du jour. Étant choisis ces éléments fondamentaux on met en rapport les grandeurs physiques et les sensations de couleur par des données spectrophotométriques.

Les couleurs sont parfaitement précisées par leurs coordonnées chromatiques obtenues au moyen des valeurs tristimulaires X, Y, Z et calculées par les équations

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z}$$

pouvant être chacune représentée sur le diagramme de chromaticité de la C. I. E. par un point défini par x et y, respectivement en abscisse et en ordonnée.

Le pourcentage de luminance ou facteur de luminance est donné par la valeur de Y.

Pour déterminer une couleur on fait 30 lectures de transmittance dans les longueurs d'onde indiquées par Hardy, parce qu'une couleur n'est parfaitement précisée que par son étude au long du spectre visible.

Hardy a indiqué les longueurs d'onde qui déterminent les surfaces ou les filtres colorés. La présente étude démontre que ces mêmes longueurs d'onde peuvent être appliquées au cas du vin parce que celui-ci se porte comme un filtre coloré et l'on prouve que ce n'est que la couleur du vin qui intervient et non d'autres facteurs, comme il a été démontré en faisant des essais avec des vins décolorés au moyen de charbon animal activé. Les résultats obtenus sont équivalents à ceux déterminés pour l'eau bidistillée, employée comme liquide de référence et à ceux de la source

choisie. On peut donc conclure que les acides, les sels dissous, les tanins, etc., du vin n'interviennent pas dans la détermination.

La méthode proposée permet l'évaluation de la couleur de tous les vins. Quoique utilisant des cuvettes qui imposent aux liquides qu'elles contiennent une épaisseur de 1 cm, dans les cas de vins très colorés, opaques pour cette épaisseur en toutes ou seulement quelques-unes des longueurs d'onde, on peut utiliser des cuvettes qui imposent une épaisseur de 0,5 cm ou même inférieure s'il est nécessaire.

Le vin est maintenu dans son état naturel, sans aucune modification de la matière colorante, ce qui n'arrive pas dans d'autres méthodes où le vin est délayé ou traité avec des produits chimiques. Dans cette méthode les vins ne subissent aucune modification dans leur état ou dans leur composition.

Les résultats obtenus avec des épaisseurs inférieures à 1 cm peuvent être rapportées avec la plus grande précision à l'épaisseur de 1 cm par la formule

$$T = \sqrt{\frac{b}{T_1}}$$

étant toujours vérifiée la loi de Lambert-Beer.

La méthode que nous proposons permet l'étude de la couleur des vins avec exactitude et aussi le contrôle du vieillissement avec tous les changements et les modifications que celui-ci produit dans les vins comme nous l'avons montré pour quelques vins de Porto et Aguieira.

#### SUMMARY

THE COLOUR OF THE WINE — HER DETERMINATION BY A NEW SPECTROPHOTOMETRIC METHOD.

The wine is a product which has been extensively and deeply studied because it is economically very important to its producing countries. But for the measure and appreciation of its color, there has not yet been found a simple and reliable method. The proposed method, founded on the application of the spectrophotometric method of Hardy's selectioned ordinates, permits the exact evaluation of the color of wines in conditions identical to the evaluation by the human visual perception, but without the subjective error of the methods to this day used or proposed.

To the application of this method, it is necessary to define a «standard observer» and a standard illuminant — the illuminant «C» of the «Commission Internationale d'Éclairage» (C. I. E.) — who has the greatest likeliness with daylight. These fundamental elements being chosen, we establish the relation, between the extent of the physical variables and the sensation of color, with spectrophotometric data.

The colors are precisely defined by their chromaticity coordinates, obtained with the three stimuli values X, Y, Z and calculated by the formulas

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z}$$

which can be represented, each, on the chromaticity diagram of the C. I. E. by a point defined by x and y, in abscissa and ordinate respectively. The luminosity is given by the value of Y.

To make the determination of a color, 30 values of transmittance are read on the wavelength indicated by Hardy, because the only manner to define precisely a color is to make its study on the entire range of the visible spectrum.

Hardy has indicated the wavelengths that determine the surfaces or the colored filters. The present study demonstrates that these same wavelengths can be applied to the wine because this product behaves like a colored filter and it is possible to prove that it is the wine color exclusively that is important and not any other factor, as was demonstrated by tests and essays where the wine color was removed with activated animal carbon. The results thus obtained are equivalent to those determined with distilled water, employed as liquid of reference, and those of the illuminant chosen. It is thus possible to conclude that the dissolved acids, salts, tannins, etc, of the wine have not any kind of influence on the determination.

The proposed method allows the evaluation of the color of all wines. Though employing cells that impose the thickness of 1 cm to the liquids that they contain, if it is the case of strongly colored wines, not transparent in this thickness for all, or only for some, of the 30 wavelengths, it is possible to use cells who impose a thickness of 0,5 cm or even less, if necessary.

The wine is maintained in its natural state, without any modification of the coloring matter, quality that is not shared by other methods where the wine is diluted or treated with reagents. In this method, the wines do not suffer any kind of modification in their states or in their compositions.

The results obtained with thickness inferior to 1 cm can be related with the greatest precision to the thickness of 1 cm by the formula

$$T = \sqrt{\frac{b}{T_1}}$$

the Lambert-Beer law being always verified.

The method that we propose allows the study of the wine color with great accuracy and also to control the ageing of the wine with all the changes that it produces, as we have shown with some Porto and Agueira wines.

#### BIBLIOGRAFIA

- BINDER, W.  
1957-58 Objektives farbmustern. Ein beitrag zum problem der farbmessung. *Sonderdruck aus Melliand Textilberichte*. 38 (12): 1398-1405; 39 (1): 77-80; 39 (2): 187-190.
- BOUMA, P. J.  
1951 *Farbe und Farbwahrnehmung* Kapitel XI. Eindhoven. Holland.
- BOUTARIC, A., FERRÉ, L. et ROY, M.  
1937 Recherches spectrophotométriques sur la couleur des vins *Ann. Fals. Frau.* 341: 196-210.
- CANALS, E. et COLLET, H.  
1939 Spectres de fluorescence des vins. *Ann. Fals. Frau.* 364-365: 163-171.
- DUJARDIN-SALLERON  
1928 Notice sur les instruments de precision appliqués à l'oenologie. (Cit. P. JAULMES — *Analyse des Vins*, 1951 Lib. Poulain. Montpellier).
- DUVAL, M.  
1948 Lumière blanche et étalon blanc. *Courr. Norm.* 82: 803-898.
- FAURE, A. et PALLU, R.  
1935 Mesure de la coloration des liquides. Application aux vins. *Ann. Fals. Frau.* 313: 5-9.
- HARDY, A. C.  
1938 *Handbook of Colorimetry*. Tech. Press. Cambridge. Mass. (Cit. MACKINNEY et LITTLE, *Color of Foods*, Avi Publ. Comp. Conn. 1962).
- JAULMES, P.  
1951 *Analyse des Vins*. Lib. Poulain. Montpellier.

- JUDD, D. B.  
1952 *Color in Business, Science and Industry*. John Wiley & Sons. N. Y.
- LE GRAND, Y.  
1948 *Optique Physiologique*. Ed. «Rev. Optique». Paris.
- MACKINNEY, G. et LITTLE, A. C.  
1962 *Color of Foods*. Avi Publ. Connecticut.
- MELLON, M. G.  
1950 *Analytical Absorption Spectroscopy*. John Wiley & Sons, N. Y.
- MOUGEOT, P. et NIEDERHAUSER, J. P.  
1951 La définition et le repérage des couleurs. *La colorimétrie. Sep. Rev. Gen. Mat. Col. Teintex*.
- NETTO, I.  
1959 *Análise de Géneros Alimentícios. Métodos físicos e químicos*. Lisboa.
- PATAKY, B.  
1961 Colour determination in viniculture. *Sep. Res. Inst. Amp. Budapest*.
- RAPOSO, M. RASQUILHO  
1958 Tentativa para a identificação das aguardentes de várias matérias primas por espectrofotometria. *An. Junta Nac. Vin.* 9-10: 61-68.
- REILLEY, C. N., FLASCHKA, H. A., LAURENT, S. et LAURENT, B.  
1960 Characterization of the Color quality of indicator. Complementary tristimulus colorimetry. *Anal. Chem.*, 32 (10): 1218-1232.
- REILLEY, C. N. et SMITH, E. M.  
1960 Chemical applications of complementary tristimulus colorimetry *Anal. Chem.* 32 (10): 1233-1240.
- ROOS, L.  
1930 Mesure de la couleur des vins rouges. *Ann. Fals. Frau.* 256: 207-211.
- SCHNEYDER, J.  
1962 Appareil simple pour la mesure de l'intensité de la couleur des vins rouges. *O. I. V. Dact.*
- SUDRAUD, P.  
1958 Mesure de la couleur des vins rouges. *Ann. Tech. Agr.* 7: 203-209.
- WOBISCH, F. et SCHNEYDER, J.  
1955 Détermination de la couleur du vin. *O. I. V. Dact.*  
1960 Evaluation visuelle de l'intensité de la couleur des vins rouges. *O. I. V. Dact.*
- WRIGHT, W. D.  
1958 *The Measurement of colour*. Hilger & Watts, Ltd. London.

TRABALHOS PUBLICADOS:

VOLUME I

Série I — VITICULTURA

- 1 . *Anon.* — Programa Geral do Centro Nacional de Estudos Vitivinícolas.
- 2 . *Freitas, A. G. Barjona de et Pato, M. da Silva* — Dez anos de observações sobre as relações dos porta-enxertos com os garfos e as condições ecológicas da região de Torres Vedras.
- 3 . *Rodrigues, Acúrcio* — Développement des échanges d'informations et de matériels en vue de l'amélioration variétale.
- 4 . *Almeida, J. Leão Ferreira de* — Quelques considerations sur les raisins de table au Portugal.
- 5 . *Costa, Maria E. Amorim P. da et Tomaz, Ilídio Lucas* — Peritecas de oídio da videira em Portugal.

Série II — ENOLOGIA

- 1 . *Anon.* — Programa Geral do Centro Nacional de Estudos Vitivinícolas.
- 2 . *Pato, C. de Miranda et Holstein-Beck, M. de Souza* — Método para a determinação simultânea dos ácidos tartárico e málico e da alcalinidade dos mostos por electrotitulação.
- 3 . *Netto, I. Costa et Lefèvre, P. Manso* — Déterminations du fer, du cuivre et du potassium dans les vins. Comparaison de procédés d'analyse.
- 4 . *Martins, Gil Pires* — A cor do vinho. Sua avaliação exacta por novo processo espectrofotométrico.

Série III — ECONOMIA

- 1 . *Anon.* — Programa Geral do Centro Nacional de Estudos Vitivinícolas.