



NOTA TÉCNICA

ÁCIDO FÓRMICO EM VINHOS DOP PORTO: INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO OXIDATIVO

1. Introdução

Este estudo teve como objetivo aprofundar a informação apresentada na nota técnica anteriormente publicada, através da quantificação do ácido fórmico, numa amostragem representativa de vinhos Licorosos DOP PORTO.

O ácido fórmico forma-se sobretudo devido a reações químicas entre compostos fenólicos, açúcares e ácidos orgânicos, promovidas pelo envelhecimento oxidativo e intensificadas pelo tempo de armazenamento. A sua determinação pode contribuir para uma caracterização mais detalhada dos diferentes estilos de vinho do Porto, tendo em conta o papel do ácido fórmico como potencial indicador do processo de envelhecimento oxidativo.

Foram considerados os seguintes tipos de vinho do Porto: Reserva Branco, Ruby, Reserva Ruby, Tawny, Reserva Tawny, Vintage 2023 e os vinhos com indicação de idade -10 anos, 20 anos, 30 anos, 40 anos, 50 anos e Very Very Old. A inclusão destas categorias permite avaliar de forma comparativa a evolução do teor de ácido fórmico ao longo do tempo de envelhecimento e entre estilos de vinificação com diferentes perfis oxidativos.

A análise de ácido fórmico nos vinhos licorosos DOP PORTO, pode ser relevante para a sua caracterização, nomeadamente no que respeita ao processo de envelhecimento.

2. Material e método

Foi utilizado um sistema de Electroforese Capilar P/ACE MDQ Beckman, equipado com detetor de UV. O procedimento utilizado encontra-se descrito no respetivo método de ensaio.

Foram analisadas, no mínimo, 10 amostras de vinhos DOP Porto, dos seguintes tipos: Reserva Branco, Ruy, Reserva Ruby, Tawny, Reserva Tawny, Vintage 2023 e vinhos com indicação de idade - 10 anos, 20 anos, 30 anos, 40 anos, 50 anos e Very Very Old .

As amostras analisadas, admitidas no laboratório durante os anos de 2023 e 2025, foram analisadas com recurso à técnica de Eletroforese Capilar (método interno MIVDP 107), para a quantificação dos teores de ácido fórmico.

O perfil dos electroferogramas obtidos a partir deste procedimento pode ser observado nas figuras apresentadas. Na figura 1 encontra-se representado o electroferograma do padrão com a concentração mais baixa. O electroferograma da figura 2, corresponde a uma amostra de vinho do Porto Very Very Old, sendo que, em ambos os casos, é claramente visível o pico de ácido fórmico, identificado aos 3,563 minutos.

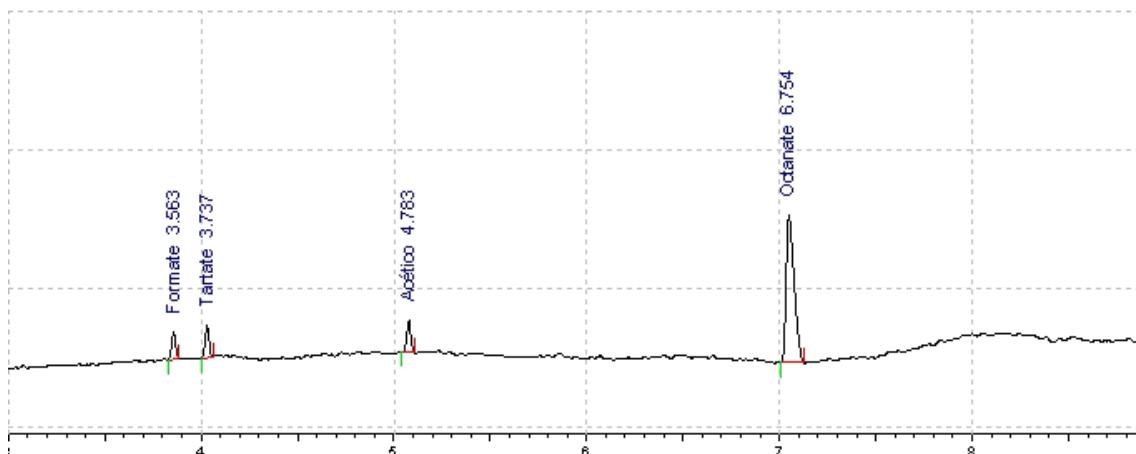


Figura 1: Electroferograma do padrão de concentração mais baixa PL ($C_{\text{fórmico}} = 1,68 \text{ mg/L}$)

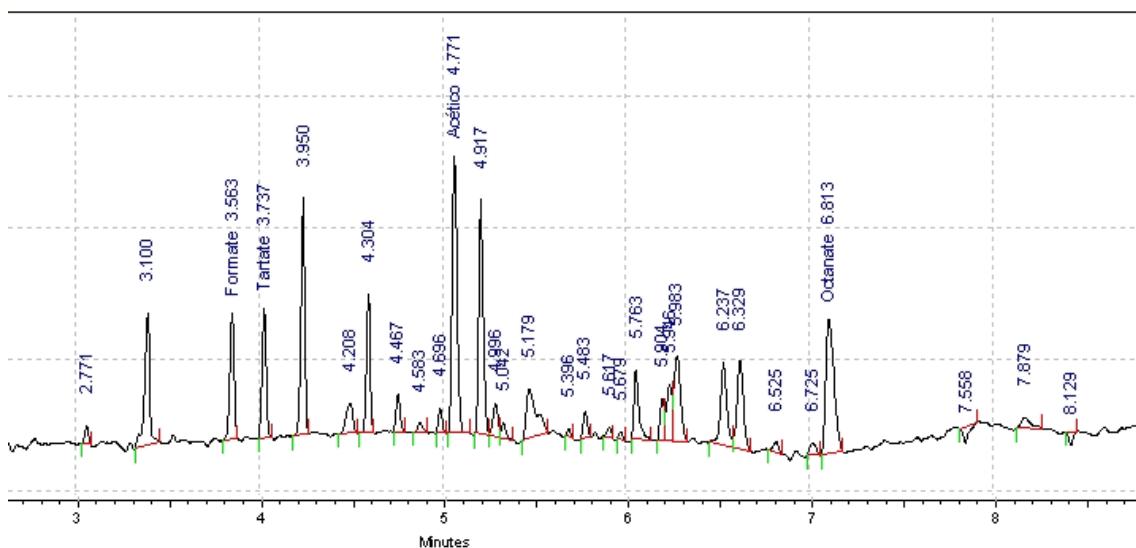


Figura 2 – Electroferograma de uma amostra de vinho do Porto Very Very Old, com uma concentração de ácido fórmico de 475 mg/L.

3. Análise e Discussão

Na tabela 1, são apresentados os valores de concentração médios, máximos e mínimos, de ácido Fórmico encontrados nos diferentes tipos de vinhos analisados. O limite de quantificação (LQ) do ácido Fórmico é de 84 mg/L, mas para uma melhor percepção dos resultados, apresentam-se valores detetados, inferiores ao LQ.

Tabela 1 – Valores médios, máximos e mínimos de ácido fórmico encontrados nas amostras analisadas.

	n	Média (mg/L)	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio padrão
Branco	14	2	*	0	35	9,2
Reserva Branco	10	39	36	20	66	14,7
Vintage 2023	14	n.d.	*	*	*	*
Ruby	11	n.d.	*	*	*	*
Reserva Ruby	10	n.d.	*	*	*	*
Tawny	10	12	0	0	69	25,9
Reserva Tawny	10	32	31	0	69	18,7
10 anos	11	73	59	0	275	70,7
20 anos	12	117	126	26	186	48,0
30 anos	11	105	110	34	215	52,8
40 anos	10	136	155	55	246	66,9
50 anos	15	248	263	80	396	96,7
Very Very Old	23	457	340	114	1253	325,2

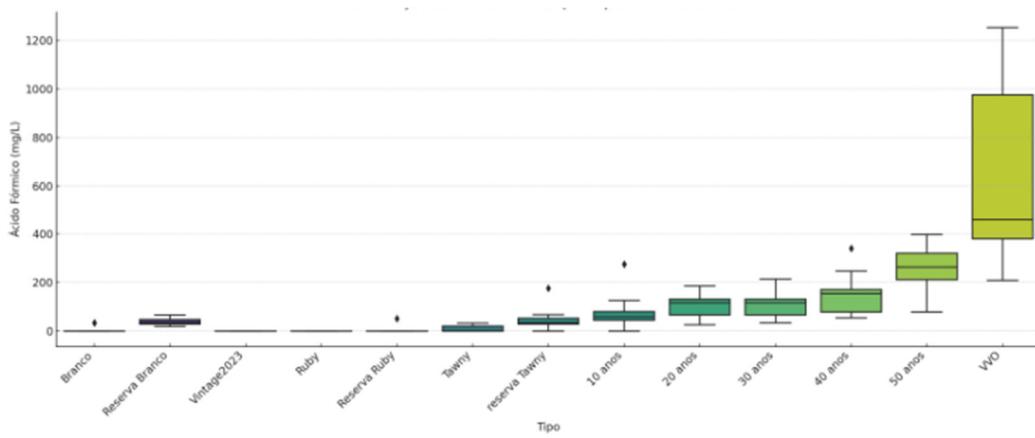


Gráfico 1 – Distribuição da concentração de ácido fórmico nos diferentes tipos de Vinho do Porto.

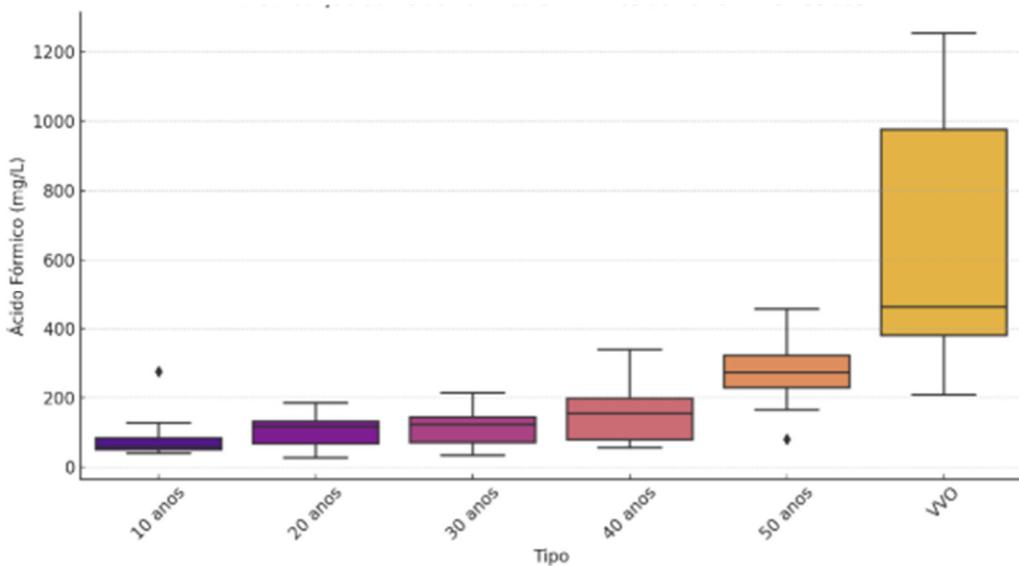


Gráfico 2 – Concentração de ácido fórmico, apenas nos vinhos com indicação de idade.

Os vinhos 10 e 20 anos têm concentrações relativamente baixa, embora já em tendência crescente. Os vinhos 30 e 40 anos evidenciam maior dispersão dos resultados, enquanto os 50 anos revelam concentrações significativamente mais elevadas. O tipo Very Very Old apresenta a maior variação e os valores mais extremos, podendo atingir concentrações de cerca de 1200 mg/L.

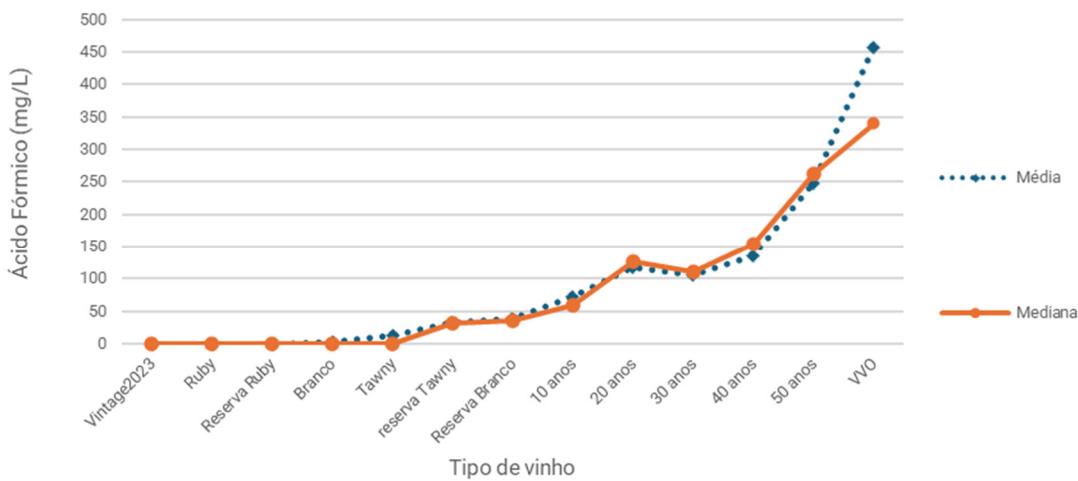


Gráfico 2 – Gráfico de tendência (linha da média e mediana por idade), ilustrando a progressão do ácido fórmico com o envelhecimento

A mediana e a média crescem de forma gradual entre os 10 e 40 anos, sendo os valores dos vinhos com 20 e 30 anos muito semelhantes.

O incremento mais significativo ocorre a partir dos 50 anos, com valores muito elevados no grupo Very Very Old.

4. Conclusões

A análise realizada permitiu estabelecer uma relação consistente entre a concentração de ácido fórmico e o envelhecimento oxidativo, dos vinhos licorosos DOP Porto, assim como o tempo de envelhecimento.

Verificou-se que os vinhos não submetidos a envelhecimento oxidativo apresentam concentrações nulas ou não detetáveis de ácido fórmico, confirmando que este composto está essencialmente associado a este processo de envelhecimento. Já os vinhos Tawny e Reserva Tawny evidenciam concentrações intermédias, coerentes com o seu processo de envelhecimento oxidativo mais limitado.

Nos vinhos com indicação de idade, observou-se uma tendência de crescimento progressivo do teor de ácido fórmico, desde os 10 anos até aos 50 anos, culminando em concentrações significativamente mais elevadas no tipo Very Very Old. Este último revelou, adicionalmente, a maior dispersão dos valores obtidos, facto que se poderá justificar pela heterogeneidade das condições de envelhecimento, pelas características intrínsecas de cada lote e ainda por englobar um conjunto de vinhos mais abrangente, com idades superiores a 80 anos.

Assim, conclui-se que a concentração de ácido fórmico constitui um parâmetro químico relevante na caracterização dos vinhos do Porto, refletindo de forma direta o impacto do envelhecimento oxidativo, prolongado. Este marcador poderá desempenhar um papel complementar, de grande utilidade, na validação e diferenciação de vinhos com indicação de idade.

5. Referências

- Beckman Coulter.** (2010). *Anion analysis* [Application note]. Beckman Coulter.
- Dionex.** (2011). *Higher resolution separation of organic acids and common inorganic anions in wine* (Application Note 273). Dionex.
- Dubernet, M.** (s.d.). *Étude collaborative de comparaison de l'acidité volatile et de l'acide acétique dans les vins* (RFOE nº 221). <https://dubernet.com/pdf/publications-scientifiques/rfoe221.pdf>
- García-Carpintero, E. G., Sánchez-Palomo, E., Pérez-Coello, M. S., & Gómez Gallego, M. A.** (2020). *Characterization of the aromatic and phenolic profile of five different wood chips used for ageing spirits and wines*. *Foods*, 9(11), 1613. <https://doi.org/10.3390/foods9111613>
- Guerrero-Chanivet, M., García-Moreno, M. V., Valcárcel-Muñoz, M. J., & Guillén-Sánchez, D. A.** (2023). *Determining the impact of seasoning on the volatile chemical composition of the oak wood of different Sherry Casks® by DTD–GC–MS*. *Wood Science and Technology*, 57, 861–878. <https://doi.org/10.1007/s00226-023-01478-2>
- Hohl, L. A., & Joslyn, M. A.** (1941). *Formic acid formation in alcoholic fermentation*. *Plant Physiology*, 16(4), 755–769. <https://doi.org/10.1104/pp.16.4.755>
- Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto.** (2010). *MIVDP107 – Determinação de anões orgânicos e inorgânicos por eletroforese capilar* [Método Interno não publicado]. IVDP.
- Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto.** (2019). *Nota técnica ácido fórmico – Vinhos DOC Porto 2016/2019*. IVDP. <https://www.ivdp.pt/pt/docs/Nota%20tecnica%20%C3%A1cido%20f%C3%B3rmico%20Porto%2019.pdf>



Wang, F., Hoang, P., & Mehta, Q. (2022). A lab-scale approach for the Cation Analysis Kit (RUO-MKT-02-15177-A). SCIEX.

https://sciex.com/content/dam/SCIEX/pdf/tech-notes/environmental-industrial/industrial/RUO-MKT-02-15177-A_TN_Cation_kit_user_instruction-v2_0830_to_MC.pdf

Elaborado por: Direção de Serviços Técnicos e de Certificação

Em: dezembro 2025