

Estabilização tartárica de vinhos: estudo comparativo da eletrodialise e do tratamento pelo frio

As normas impostas pelos mercados e pelas entidades certificadoras, exigem uma limpidez irrepreensível nos vinhos contidos em garrafas colocadas no comércio.

1. Causas da instabilidade tartárica dos vinhos

1.1. Os ácidos orgânicos da uva e do vinho

Os ácidos orgânicos presentes no vinho marcam decisivamente o seu sabor, quer pela sua influência no pH e na força iónica do meio, quer pela influência nas suas características organolépticas. No vinho, já foram identificados mais de uma dezena de ácidos orgânicos (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998) sendo apenas três deles, aqueles que mais implicações tecnológicas apresentam: ácido tartárico, ácido málico e ácido cítrico (Figura 1).

A concentração destes três principais ácidos no mosto e no vinho é bastante variável consoante a casta, o clima, o solo e o grau de maturação da uva.

O ácido cítrico encontra-se na uva em concentrações vestigiais (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998), mas o Reg. (CE) 606/2009 autoriza a sua adição ao vinho até 1 g/L.

O ácido tartárico presente na uva é o isómero L(+) (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998), podendo encontrar-se em concentrações elevadas na uva (entre 3 e 9 g/L), sendo a videira a única planta que o sintetiza em quantidades apreciáveis (Champagnol, 1984).

O ácido málico natural da uva é o isómero L(-) encontrando-se na uva em concentrações entre 1 e 6 g/L. A síntese do ácido málico resulta de uma reação secundária da fotossíntese, ocorrendo principalmente nas folhas adultas da videira (Rizzon & Sganzerla, 2007).

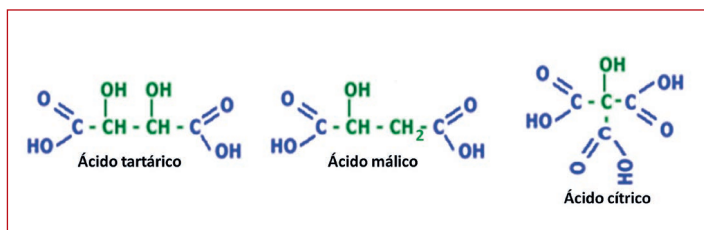


Figura 1 – Estrutura de alguns ácidos orgânicos da uva e do vinho. Ácidos tartárico e málico (dicarboxílicos) e cítrico (tricarboxílico).

O tipo e o grau de salificação destes ácidos orgânicos no mosto e no vinho, resulta do facto de os ácidos orgânicos serem aniões, isto é, apresentarem carga negativa. Assim, vão “emparelhar” com os correspondentes catiões de carga positiva, para formar uma nova entidade, sem carga, designada “sal” ou “cristal”.

A designação de “cristal”, e do respetivo fenómeno associado de “cristalização”, é mais adequada em enologia que o termo “sal”, dado que põe em evidência o aspeto cristalino com que as precipitações tartáricas surgem nas garrafas colocadas no comércio (vinhos que não foram devidamente estabilizados quanto à instabilidade tartárica e que, portanto, são instáveis).

O catião mais abundante na uva e no vinho capaz de salificar os ácidos carboxílicos é o potássio (cerca de 800 a 2200 mg/L), seguindo-se o cálcio (entre 30 a 150 mg/L), o magnésio (entre 20 a 120 mg/L) e o sódio (entre 5 a 30 mg/L).

1.2. Particularidade das soluções sobressaturadas: a zona metaestável

Nos vinhos jovens, a quantidade existente de sais do ácido tartárico excede o limite da sua solubilidade, ou seja, existem num estado de sobressaturação. Esse estado torna possível a ocorrência da cristalização.

Por outro lado, a solubilidade dos sais do ácido tartárico diminui com o aumento do teor alcoólico do meio e com a diminuição da temperatura e, por essa razão, durante a fermentação alcoólica e após a ocorrência do período de frio (outono-inverno), assiste-se à insolubilização de uma parte considerável dos sais do ácido tartárico do vinho.

Na realidade, os cristais que surgem nos vinhos instáveis são originários apenas de dois sais do ácido tartárico: hidrogenotartarato de potássio e tartarato neutro de cálcio (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998). A razão de ser assim tem a ver com uma característica muito importante de alguns sais: a sua capacidade de estar em solução hidroalcoólica de forma sobressaturada, num grau mais ou menos

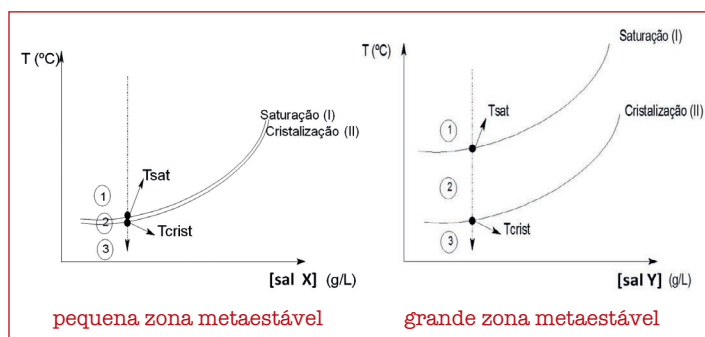


Figura 2 - Curvas de solubilidade (I) e hipersolubilidade (II) numa solução hidroalcoólica, para dois tipos de sal:

Sal X - ex.: cloreto de sódio, sulfato de cálcio - fraca capacidade de formar soluções sobressaturadas.

Sal Y - ex.: bitartarato de potássio - grande capacidade de formar soluções sobressaturadas.

No gráfico Temperatura vs. Concentração, define-se a zona metaestável ②, que é a zona de temperaturas entre as quais a solução se encontra sobressaturada. O sal respetivo não precipita espontaneamente, sendo necessária uma alteração termodinâmica no meio para que esta precipitação ocorra (agitação, presença de núcleos de cristalização, etc.). A Zona ① é a zona de temperaturas mais altas onde a solubilidade é total, e a Zona ③ é a zona de temperaturas mais baixas onde se dará forçosamente a cristalização.

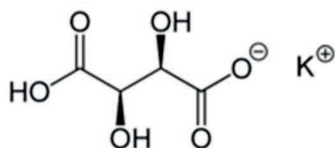


Figura 3 - Estrutura do bitartarato de potássio, vendo os seus dois grupos carboxílicos, estando um deles salificado com o cátion potássio.

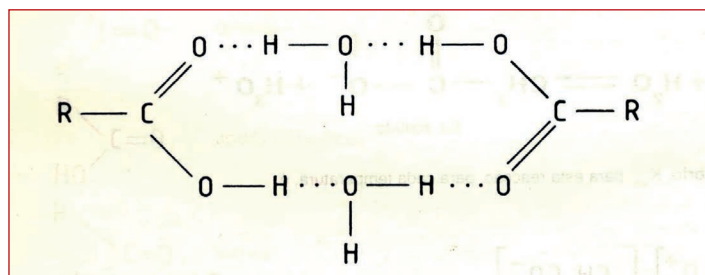


Figura 4 - O estabelecimento de pontes de hidrogénio entre moléculas de água e de ácidos carboxílicos.

intenso, consoante o sal, uma zona no gráfico **temperatura vs. concentração**, designada “zona metaestável” (Figura 2).

A maior ou menor capacidade do sal para formar soluções hidroalcoólicas sobressaturadas é medida pela largura da sua zona

metaestável: se a zona metaestável é larga (ex.: bitartarato de potássio), o sal forma com facilidade soluções sobressaturadas, mas se essa zona é estreita (ex.: cloreto de sódio), esse sal tem uma capacidade de sobressaturação muito limitada.

O sal mais problemático do vinho é, portanto, o hidrogenotartarato de potássio (KHT), vulgarmente designado por bitartarato de potássio (ou simplesmente tártaro), pois ao contrário dos outros, tem uma grande zona metaestável.

Na figura 3, podemos observar a estrutura do bitartarato de potássio, onde um dos grupos carboxílicos se encontra salificado com o cátion potássio.

Uma das propriedades mais importantes dos ácidos carboxílicos em solução aquosa ou hidroalcoólica é a possibilidade do estabelecimento de pontes de hidrogénio entre as moléculas. Assim, os ácidos carboxílicos formam dímeros que persistem em solução e as moléculas de água vão solvatar o grupo carbonilo através de pontes de hidrogénio (Figura 4). Pensa-se que estes dímeros que se formam na solução hidroalcoólica sejam os causadores da sobressaturação.

Um vinho sobressaturado, apesar de tudo, é límpido e não apresenta qualquer cristal ou depósito, nem indício do seu estado de instabilidade.

SOLUÇÕES PARA A INDÚSTRIA VINÍCOLA

Geração de Nitrogénio.

www.n2gen.com

Atlas Copco de Portugal
Tel: 214 168 500 - Fax: 214 170 942
Email: info.portugal@pt.atlascopco.com
www.atlascopco.com





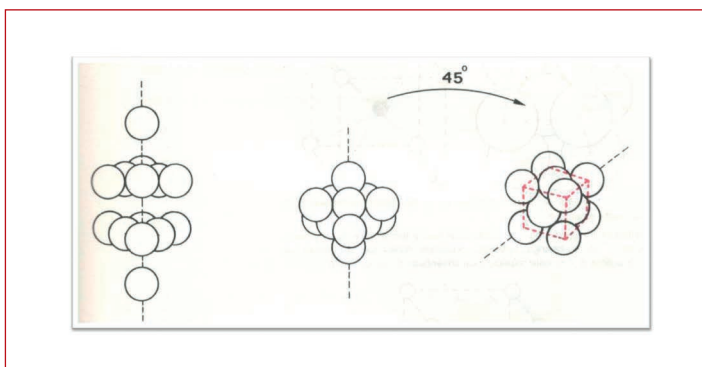



Figura 5 – Formação de um cristal (representado por uma estrutura cúbica de faces centradas), pela aglutinação de ânions e cátions.

Mas, a qualquer momento, pode iniciar-se a nucleação e haver a formação de cristais espontaneamente, devido a uma descida de temperatura, sendo também necessário que um microcristal ou outra partícula esteja disponível para o processo.

Uma vez iniciada a nucleação esta é rápida, crescendo o cristal aceleradamente até ser muito pesado e sedimentar no fundo da garrafa, formando o indesejável e inestético depósito (Figura 5). Como é evidente, existem normas a que um vinho deve obedecer, para poder ser apresentado ao consumidor.

Assim, os vinhos não podem ser certificados sem que as Câmaras de Provedores das respetivas Denominações de Origem certifiquem que o seu aspeto visual é “límpido” e “estável”.

Por exemplo, a entidade certificadora da Denominação de Origem

Tabela 1 – Análises físico-químicas de 3 vinhos brancos, e para cada um deles nas seguintes modalidades: sem tratamento, após eletrodialise e após o tratamento pelo frio

Parâmetros analíticos		Vinho Barsac branco (França)			Vinho Verde branco (Portugal)			Vinho do Porto branco (Portugal)		
		Não tratado	Tratado por eletrodialise	Tratado pelo frio	Não tratado	Tratado por eletrodialise	Tratado pelo frio	Não tratado	Tratado por eletrodialise	Tratado pelo frio
Estabilidade tartárica	Taxa de tratamento	–	12,0%	3,4%	–	21,4%	20,7%	–	25,2%	13,3%
	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2334	2051	2255	2070	1627	1642	1027	768	890
	Temperatura de saturação ($^{\circ}\text{C}$)	24,0	19,6	21,8	18,5	11,0	13,1	26,3	16,5	15,8
Análise sumária	Teor alcoólico (% Vol.)	13,95	13,75	14,00	9,00	8,90	8,90	18,90	18,60	18,90
	pH	3,55	3,45	3,58	3,30	2,61	2,57	3,58	3,43	3,55
	Acidez total (g/l ácido tartárico)	5,39	5,39	5,39	6,25	5,93	6,08	3,90	3,75	3,60
	Acidez volátil (g/l ácido acético)	0,55	0,54	0,54	0,54	0,47	0,44	0,48	0,48	0,48
	SO_2 livre (mg/l)	28	28	28	–	–	–	–	–	–
	SO_2 total (mg/l)	92	80	92	–	–	–	117	113	116
	Açúcares redutores (g/l)	74,8	71,9	74,6	–	–	–	59,1	59,4	60
Ânions	Cloretos (mg/l)	30	31	31	–	–	–	44	26	43
	Sulfatos (mg/l)	385	290	384	–	–	–	310	210	280
	Ácido tartárico (g/l)	–	–	–	2,40	1,90	1,70	–	–	–
	Ácido málico (g/l)	–	–	–	2,90	2,60	2,90	–	–	–
	Ácido láctico (g/l)	0,31	0,31	0,20	1,90	1,80	1,80	–	–	–
	Ácido galacturónico (g/l)	0,78	0,70	0,77	–	–	–	–	–	–
	Ácido cítrico (g/l)	0,36	0,29	0,32	–	–	–	–	–	–
Cátions	Potássio (mg/l)	2140	1760	2140	936	646	519	707	469	540
	Cálcio (mg/l)	109	78	106	105	79	101	20	15	20
	Sódio (mg/l)	14	20	6	25	20	25	24	20	25
	Magnésio (mg/l)	85	55	92	72	54	73	76	55	78
	Ferro (mg/l)	–	–	–	5,3	3,8	4,7	0,8	0,7	0,7

Vinho Verde estabelece, no documento intitulado “Requisitos organoléticos mínimos dos produtos vînicos da Região Demarcada dos Vinhos Verdes”, que:

“O vinho deve apresentar-se límpido ou ligeiramente opalino.

Apenas é admitido que o vinho se apresente opalino quando este já se encontrar engarrafado, tendo a rotulagem, neste caso, de mencionar a suscetibilidade de originar depósito.”

Isto significa que, além de límpido, o vinho deve ser estável, isto é, garantir a limpidez ao longo do seu percurso até chegar ao consumidor.

Ao contrário do que acontecia há cerca de 3 ou 4 décadas, o consumidor atual é bastante intolerante quando os vinhos se apresentam turvos ou com depósito.

Depósitos ou turvações nas garrafas de vinho colocadas no comércio são interpretados como falhas na produção ou falta de qualidade do produto, ou falta de competência de quem o produziu.

Surgem assim as práticas enológicas de estabilização tartárica com o seu cortejo de incógnitas, falta de respostas científicas e até mesmo alguma perplexidade nos produtores.

2. Estudo comparativo de dois tratamentos de estabilização: eletrodiálise e método clássico (cristalização pelo frio)

A realidade mostra que a maioria dos vinhos portugueses antes do engarrafamento é submetida ao tratamento de cristalização pelo frio. Este consiste no arrefecimento prolongado do vinho a

Tabela 2 – Análise físico-química de 3 vinhos tintos, e para cada um deles nas seguintes modalidades: sem tratamento, após eletrodiálise e após o tratamento pelo frio

Parâmetros analíticos		Vinho IGT Venezie tinto (Itália)			Vinho Verde tinto (Portugal)			Vinho do Porto tinto (Portugal)		
		Não tratado	Tratado por eletrodiálise	Tratado pelo frio	Não tratado	Tratado por eletrodiálise	Tratado pelo frio	Não tratado	Tratado por eletrodiálise	Tratado pelo frio
Estabilidade tartárica	Taxa de tratamento	–	22,6%	4,8%	–	21,6%	9,1%	–	19,6%	13,8%
	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2183	1690	2078	2540	1990	2310	1019	820	878
	Temperatura de saturação ($^{\circ}\text{C}$)	22,5	13,5	17,5	26,2	17,3	18,6	27,5	19,1	17,8
Análise sumária	Teor alcoólico (% Vol.)	11,85	11,74	11,84	10,00	10,00	10,00	18,70	18,50	18,70
	pH	3,37	3,26	3,29	3,02	2,87	2,94	3,58	3,47	3,56
	Acidez total (g/l ácido tartárico)	6,00	5,75	5,50	8,03	7,80	7,35	4,65	4,35	4,12
	Acidez volátil (g/l ácido acético)	0,23	0,23	0,23	0,70	0,66	0,66	0,42	0,36	0,42
	SO_2 livre (mg/l)	25	23	23	14	14	–	–	–	–
	SO_2 total (mg/l)	–	–	–	104	77	76	121	120	118
	Açúcares redutores (g/l)	–	–	–	1,9	1,9	1,9	89,3	89,3	92
Aniões	Cloretos (mg/l)	–	–	–	–	–	–	42	27	40
	Sulfatos (mg/l)	–	–	–	–	–	–	380	310	370
	Ácido tartárico (g/l)	2,58	2,01	1,77	4,00	3,50	3,10	–	–	–
	Ácido málico (g/l)	0,13	0,14	0,12	1,40	1,40	1,30	–	–	–
	Ácido láctico (g/l)	1,92	1,87	1,91	2,90	2,90	3,10	–	–	–
	Ácido galacturónico (g/l)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	Ácido cítrico (g/l)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Catiões	Potássio (mg/l)	1089	783	813	1171	712	887	801	581	626
	Cálcio (mg/l)	93	53	89	99	91	98	22	17	22
	Sódio (mg/l)	28	25	27	31	23	31	16	13	15
	Magnésio (mg/l)	65	50	65	106	99	105	91	72	89
	Ferro (mg/l)	3,4	3,1	3,3	7,5	7,0	7,4	1,1	1,0	0,9
Polifenóis totais (mg/l)		802	799	784	–	–	–	–	–	–

Tabela 3 – Análise físico-química de um vinho do Porto Ruby reserva: sem tratamento, após eletrodiálise e após o tratamento pelo frio

Parâmetros analíticos	Método de estabilização		
	Testemunho	Eletrodiálise	Tratamento pelo frio
Compostos fenólicos totais (mg/L ácido gálico)	1849	1622	1581
Flavonoides (mg/L ácido gálico)	1607	1603	1392
Não flavonoides (mg/L ácido gálico)	242	184	189
Intensidade corante (UA)	1,98	1,61	1,27
Tonalidade corante	0,842	0,677	0,687
Antocianinas totais (mg/L)	231	107	91

baixas temperaturas (a maioria das vezes -4 °C). Este tratamento destina-se a criar as condições favoráveis à precipitação dos bitartratos excedentários, de modo a eliminar a sobressaturação.

Encontrar o binómio tempo-temperatura ideal para esta operação, constitui uma operação complicada para o enólogo, dado que as metodologias utilizadas são pouco objetivas.

As limitações do tratamento convencional levaram a investigação enológica a procurar métodos de estabilização tartárica alternativos à cristalização pelo frio. Um dos mais eficientes é a eletrodiálise, processo que permite separar espécies iónicas em solução (portanto com carga elétrica) de moléculas neutras, pela aplicação de um campo elétrico (Cameira dos Santos *et al.*, 2000).

Apresentam-se, nas tabelas 1 e 2, os resultados das análises físico-químicas de 3 vinhos brancos e de 3 vinhos tintos, respetivamente para cada uma das seguintes modalidades: sem tratamento, após eletrodiálise e após o tratamento pelo frio.

Como conclusão, pode dizer-se que a estabilização tartárica através da eletrodiálise é um método adequado à estabilização de vinhos, sobretudo porque permite a diminuição dos teores de bitartrato de potássio de uma forma que se adapta à especificidade de cada um, respeitando por completo todos os aspetos qualitativos do vinho.

No decurso do projeto AGRO 8.1 n.º 15, financiado pelo Ministério da Agricultura e pela UE, onde estes resultados foram obtidos, efetuou-se um conjunto de testes sensoriais, com 8 provadores treinados em teste triangular. Ficou demonstrado que a eletrodiálise respeita a tipicidade dos vinhos, dado que, no teste triangular, os provadores nunca distinguiram o copo contendo o vinho tratado por eletrodiálise dos copos contendo os vinhos não tratados. Num estudo realizado por Jorge *et al.* (2016), com um vinho do Porto Ruby reserva, verificou-se que o vinho estabilizado pelo frio teve uma diminuição significativa na intensidade corante e antocianinas totais comparativamente com o vinho estabilizado por eletrodiálise (Tabela 3).

A análise sensorial mostrou que os vinhos do Porto Ruby reserva tratados por eletrodiálise são mais pontuados para os descritores

limpidez, intensidade corante, persistência, equilíbrio, intensidade de sabor e para a intensidade e qualidade aromática. Com base nos resultados obtidos neste estudo, é possível sugerir a eletrodiálise como uma alternativa ao método de estabilização tartárica pelo frio.

A eletrodiálise funciona com membranas densas isto é, sem porosidade. Sendo assim, as moléculas do vinho sem carga elétrica, tais como os compostos voláteis dos aromas, os polissacáridos, os polifenóis, o álcool, e a própria água constitutiva do vinho não são removidos nem afetados. 🌸

Paulo J.F. Cameira dos Santos
INIAV, I.P.



Nuno Jorge, Alice Vilela e Fernanda Cosme
Centro de Química de Vila Real (CQ-VR),
Departamento de Biologia e Ambiente, UTAD

Referências bibliográficas

- Cameira dos Santos, P.J.; Pereira, O.M.; Gonçalves, F.; Tomás Simões, J. & de Pinho, M.N. (2000). Ensaio de estabilização tartárica em vinhos portugueses: estudo comparativo da electrodiálise e de um método tradicional. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, Vol. 15 (2), pág: 95-108.
- Champagnol, F. (1984). *Éléments de physiologie de la vigne et de viticulture générale*. Montpellier: DEHA, 351p.
- Jorge, N.; Vilela, A.; Braga, A.; Nunes, M.F. & Cosme, F. (2016). Estabilização tartárica de um vinho do Porto Rubi reserva por eletrodiálise: processo alternativo à estabilização tartárica pelo frio. *10.º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo*. 4-6 maio, Évora, pág.: 223-230.
- Ribéreau-Gayon, P.; Glories, Y.; Maujean, A. & Dubourdieu, D. (1998). *Traité d'Enologie*. Vol. 2. *Chimie du vin. Stabilisation et traitements*. Dunod (Ed.). Paris.
- Rizzon, L.A. & Sganzerla, V.M.A. (2007). Ácidos tartárico e málico no mosto de uva em Bento Gonçalves-RS. *Ciência Rural – Santa Maria*. Vol. 37, n.3 (mai/jun), pág: 911-914.