

# A eletrodiálise bipolar como ferramenta na gestão da composição iônica e do pH em mostos e vinhos

Através do uso de métodos membranares, como a BPED-catiônica, o enólogo tem à sua disposição uma forma inteligente e eficaz de fazer a gestão iônica dos seus mostos ou vinhos, sem recurso a aditivos, colagens ou produtos enológicos.

## O aumento progressivo do pH de uvas, mostos e vinhos

Desde há cerca de três décadas que os estudiosos da Viticultura e Enologia constataam que, a nível mundial, o pH médio de uvas mostos e vinhos tem sofrido um aumento, consistente e inexorável. Face à escassez de dados publicados sobre este assunto, temos a exceção de uma publicação australiana já com 9 anos [1], que permite constatar que, em 24 anos, o pH médio dos seus vinhos aumentou de 3,11 para 3,28 (brancos) e de 3,39 para 3,55 (tintos) (Figura 1).

Os pH elevados são inimigos de uma boa vinificação, quer durante a fase fermentativa, pela falta de proteção que acarretam contra populações indesejáveis de bactérias e de leveduras, quer durante a fase de envelhecimento, pela falta de condições apropriadas a uma boa evolução dos taninos e dos compostos da cor (antocianinas), inviabilizando que se combinem entre si e proporcionem novos compostos estáveis e de maior complexidade gustativa e aromática [2].

Atualmente, a técnica mais utilizada para corrigir o pH dos mostos e vinhos é a adição de ácido tartárico [3] (até ao limite legal de 2,5 g/L), o que tem vários inconvenientes que são sobejamente conhecidos dos enólogos.

Como se pode ver pela figura 1, o aumento médio do pH dos vinhos verificado na Austrália foi de apenas algumas décimas em 24 anos, o que numa observação superficial pode parecer pouco; mas se observarmos bem a definição de pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad [1]$$

onde  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  é a concentração de iões  $\text{H}_3\text{O}^+$  no vinho, expressa em mol/L,

vemos que o lado direito da equação [1] está influenciado por uma função logarítmica. Isto implica que pequenas variações de pH significam grandes variações na composição iônica do meio, neste caso a concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , os chamados protões ácidos no vinho. Para melhor se visualizar a magnitude desta alteração, façamos um cálculo simples, começando por determinar a concentração do vinho em iões  $\text{H}_3\text{O}^+$  para os 4 valores de pH mais importantes. A partir da equação [1], deduzimos que:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol/L} \quad [2]$$

Por exemplo, para  $\text{pH} = 3,11$  obtemos:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,11} \text{ mol/L} = 0,000776247 \text{ mol/L}$$

Fazendo o cálculo para os restantes 3 valores de pH mais significativos para o nosso objetivo (que consiste em pôr em evidência a verdadeira magnitude do fenómeno), sistematizámos na Tabela 1 as variações da concentração em protões ácidos dos vinhos aus-

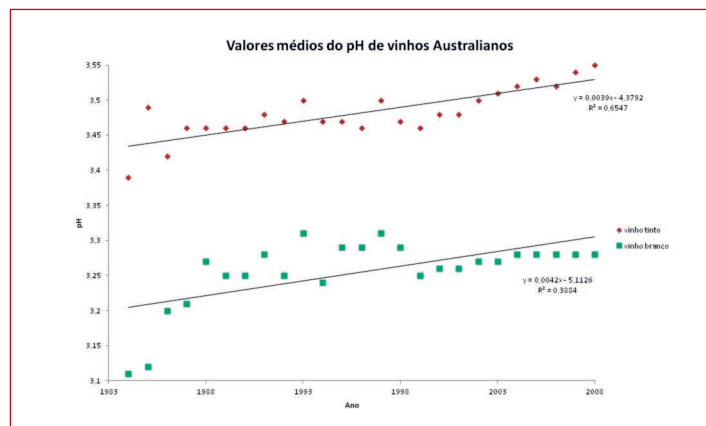


Figura 1 – Valores médios do pH em vinhos australianos, de 1984 a 2008. Os traços contínuos representam retas de regressão linear, ajustadas pelo método dos mínimos quadrados.

**Tabela 1** – Variação do pH e da concentração em iões  $H_3O^+$  em vinhos australianos, entre 1984 e 2008

Tipo de vinho	pH médio em 1984	Concentração média de $H_3O^+$ em 1984 (mol/L)	pH médio em 2008	Concentração média de $H_3O^+$ em 2008 (mol/L)	Variação da concentração média de $H_3O^+$ entre 1984 e 2008 (mol/L)
Branco	3,11	0,000776247	3,28	0,000524807	-67%
Tinto	3,39	0,00040738	3,55	0,000281838	-69%

tralianos, no período em apreço.

A última coluna da Tabela 1 mostra-nos que entre 1984 e 2008, houve uma diminuição significativa da concentração dos vinhos em protões ácidos.

Como já se referiu, este fenómeno não é meramente local ou regional, e os especialistas consideram-no como tendência estável a nível mundial.

Uma das razões para a sua ocorrência está no facto de a clássica transformação de ácidos orgânicos em glucose e frutose, que ocorre no bago a partir do estado fenológico designado *pintor*, se dar de uma forma mais intensa, levando a baixas concentrações de ácidos no bago de uva maduro. Como consequência, os bagos de uva são mais doces e menos ácidos, o que acarreta um pH mais elevado (e também um teor alcoólico mais elevado nos correspondentes vinhos) (Figura 2).

Num cenário de alterações climáticas como o atual, e enquanto não se operam mudanças estruturais para resolver o problema de forma duradoura (como, por exemplo, a seleção e plantação de variedades e clones de videira que produzam mostos mais ácidos), a mitigação do problema, e, por conseguinte, a implementação de métodos que permitam evitar a deslocalização da cultura da videira para latitudes mais elevadas, passa pela adoção de medidas de curto prazo por forma a manter os níveis de qualidade

atualmente existentes.

Uma dessas medidas é certamente uma boa gestão da composição iónica de mostos e vinhos. O termo *gestão da composição iónica* significa uma efetiva capacidade de intervenção, boa margem de manobra e controlo dos acontecimentos. Não se trata, de forma nenhuma, de ficar limitados ao mero acrescentar de aditivos, com o objetivo de subir ou descer o pH ou de fazer colagens para remoção de um dado ião, “*off-flavour*” ou espécie química. Os aditivos são, em geral, compostos iónicos e, por conseguinte, provocam por si sós um aumento da força iónica do meio, e provocam também, por essa razão, uma maior salificação dos ácidos e deslocamentos nos equilíbrios dos respetivos aniões naturalmente presentes no vinho.

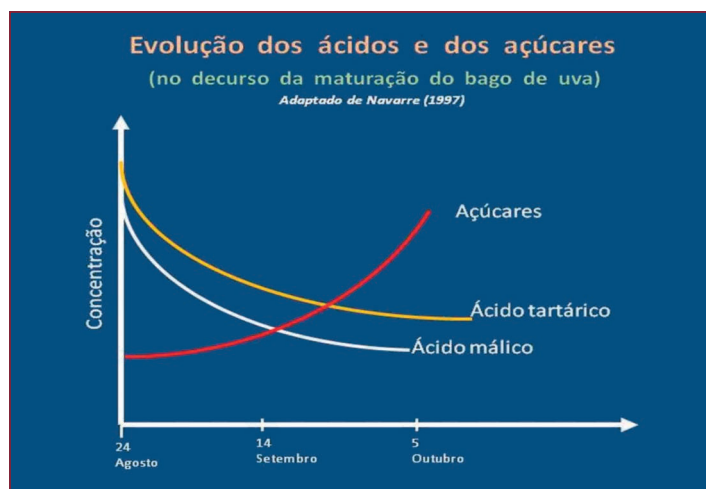
Este tipo de enologia aditiva, dependente da adição de um indefinível número de aditivos e produtos enológicos, pertence a uma mentalidade do século passado, que hoje em dia está a cair em desuso. Quando usada de forma exclusiva, não fornece os instrumentos para uma boa gestão da vinificação.

Através do uso de métodos membranares, como a BPED-catiónica, o enólogo tem à sua disposição uma forma mais inteligente e eficaz de fazer a gestão iónica dos seus mostos ou vinhos, sem recurso a aditivos, colagens ou produtos enológicos.

Preocupados com esta mesma questão, os investigadores da fileira agroalimentar há muito que utilizam tecnologias membranares, tais como: microfiltração tangencial, nanofiltração, eletrodialise clássica e BPED, nas agroindústrias (principalmente laticínios e sumos de frutos).

Estas tecnologias também já estão disponíveis em Portugal, quer em prestação de serviços (equipamentos móveis), quer por meio de equipamentos fixos colocados nas adegas e outras instalações. No que diz respeito aos mostos, é sobretudo nas regiões do Sul (Ribatejo, Alentejo, Algarve, ilha da Madeira, ...) que se tem verificado, nos últimos anos, a chegada de uvas às adegas com pH muito elevados, podendo atingir várias décimas acima de 4, acarretando diversos inconvenientes, sendo o principal, e mais óbvio, o facto de impedir um correto controlo da fermentação alcoólica (que deve decorrer a um pH próximo de 3, para eliminar bactérias nocivas e diminuir as doses de  $SO_2$  a utilizar).

Além disso, acresce o seguinte: os compostos fenólicos dos vinhos tintos jovens, nomeadamente as antocianinas (responsáveis



**Figura 2** – Ao longo da maturação, há um comportamento característico que consiste na transformação dos ácidos orgânicos em açúcares fermentescíveis no bago de uva.





quer à utilização na cultura da vinha de outro tipo de solos, ou ainda pelo surgimento de novas formas de trabalhar os solos que lhes confere maior capacidade de troca catiónica, e também com maior disponibilidade de potássio assimilável.

Essa maior disponibilidade de catiões no solo, e de potássio em particular, tem como consequência maior concentração de potássio na uva e um pH mais elevado dos mostos e vinhos, já que se trata de um elemento alcalino-terroso.

Outro tipo de influência negativa dos pH elevados consiste no incremento das reações oxidativas [2], que podem afetar a cor, o sabor e o aroma do vinho.

A biossíntese de antocianinas é diminuída em condições vitícolas excessivamente quentes, o que, juntamente com pH elevados, pode constituir um efeito nefasto muito significativo nos vinhos produzidos [5].

Valores mais altos de pH também diminuirão a taxa da reação química conhecida como *hidrólise ácida catalisada*, o que leva ao aumento da estabilidade dos ésteres de fermentação em vinhos [6], juntamente com uma libertação mais lenta de compostos do aroma provenientes de precursores glicosilados, designados *aromas ligados* ou *reserva aromática* [7].

Isto porque, embora algumas enzimas responsáveis pela oxidação, como a lacase, sejam estáveis sob as condições de pH do vinho, o pH ótimo das glicosidases e  $\beta$ -liases da uva está além das zonas de pH do vinho e do mosto [8].

Na verdade, restam ainda investigar bastantes fenómenos neste domínio, como, por exemplo, se o aumento dos valores de pH pode ter um efeito relevante na libertação de compostos aromáticos, quando essa libertação é mediada por essas enzimas [2].

O aumento do valor do pH também mostrou afetar o rearranjo intramolecular dos terpenos, dando origem a espécies com diferentes limiares sensoriais, presumivelmente mais altos [9].

## Conceito e funcionamento da BPED catiónica

Existem 2 tipos de eletrodialise bipolar (BPED): a catiónica (para abaixamento de pH) e a aniónica (para aumento de pH). No setor vitivinícola é mais relevante o emprego da BPED-catiónica, pelas razões expostas anteriormente.

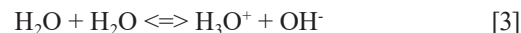
Resumidamente, o que se passa no interior do empilhamento é o seguinte: as espécies químicas eletricamente carregadas (iões) movem-se no campo elétrico. Neste contexto, os catiões atravessam a membrana catiónica, são recolhidos pela salmoura e, desta forma, eliminados.

Por seu lado, com exceção dos  $\text{OH}^-$ , os aniões do vinho não sofrem qualquer alteração, porque no empilhamento não existem membranas aniónicas para promover a sua remoção.

Recorde-se que os aniões mais importantes do vinho são: os tar-

taratos, os bitartratos, os malatos, os citratos, os sulfatos, os sulfitos e os fosfatos. Não existindo membranas aniónicas no empilhamento, a sua concentração nos mostos e vinhos não sofre qualquer alteração com a BPED-catiónica.

Por outro lado, as membranas bipolares (Figura 4) alternam com as catiónicas no empilhamento e atuam como barreiras intransponíveis. No interior da sua matriz, sob ação do campo elétrico, dá-se a dissociação da água, segundo o esquema:



Fornecem assim os protões necessários à acidificação, que entram no vinho. Ao mesmo tempo que se dá a referida entrada de protões no vinho, e para manter o equilíbrio de cargas, o vinho liberta iões  $\text{K}^+$ , que atravessam a membrana catiónica e são recolhidos pela salmoura e, desta forma, eliminados.

Entretanto, falta concluir a explicação do lado direito da equação [3]. Dissemos que os  $\text{H}_3\text{O}^+$  entram para o vinho, mas o que acontece aos  $\text{OH}^-$ ? A resposta é: entram para a salmoura, juntando-se assim aos  $\text{K}^+$  provenientes do vinho e produzindo KOH (hidróxido de potássio), que é o único efluente desta operação unitária e que pode ser recolhido para posterior valorização.

## Materiais e métodos

Em abril de 2019, realizámos dois ensaios de BPED-catiónica em duas adegas alentejanas, separadas por algumas dezenas de quilómetros uma da outra.

### 1. Vinhos

Da colheita de 2018, em cada uma das adegas, utilizou-se um vinho tinto. Foram designados vinho A (5300 litros – adega n.º 1) e

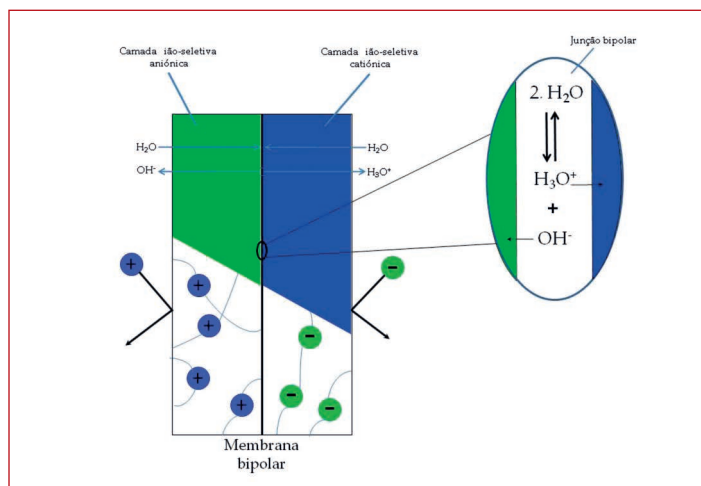


Figura 4 – Funcionamento de uma membrana bipolar submetida a um campo elétrico.

**Tabela 2** – Ensaio BPED-catiónica em 3 abril 2019 – Vinho tinto A (Adega n.º 1)

Parâmetro	Antes tratamento	Após tratamento	Variação
pH	3,99	3,65	-0,34 (-9%)
Acidez total (g/L)	5,286	6,212	+0,926 (+18%)
Cálcio (mg/L)	67	47	-20 (-30%)
Potássio (mg/L)	1755	1303	-452 (-26%)
Ácido Tartárico (g/L)	1,8	1,8	0 (0%)
Título Alcoométrico Volúmico Adquirido (% v/v)	13,1	13,1	0 (0%)

**Tabela 3** – Ensaio BPED-catiónica em 30 abril 2019 – Vinho tinto B (Adega n.º 2)

Parâmetro	Antes tratamento	Após tratamento	Variação
pH	3,72	3,43	-0,29 (-8%)
Acidez total (g/L)	5,762	6,245	+0,483 (+8%)
Cálcio (mg/L)	77	62	-15 (-20%)
Potássio (mg/L)	1174	908	-266 (-23%)
Ácido Tartárico (g/L)	2,0	2,0	0 (0%)
Título Alcoométrico Volúmico Adquirido (% v/v)	14,7	14,7	0 (0%)

vinho B (5000 litros – adega n.º 2). Os vinhos foram produzidos de acordo com os métodos aprovados e homologados pela respetiva entidade certificadora. As castas utilizadas foram as tradicionais alentejanas. Nas colunas *antes tratamento* das Tabelas 2 e 3 estão indicados alguns parâmetros analíticos dos vinhos utilizados, Tabela 2 para o vinho A e Tabela 3 para o vinho B.

## 2. Equipamento BPED

O equipamento BPED utilizado neste estudo era da marca Eurodia, SA (Pertuis, França). Possui 1 empilhamento de membranas (catiónicas e bipolares) com 15 m<sup>2</sup> de área membranar total. Durante os ensaios, o caudal de produção foi de 1500 L/hora. As membranas foram fornecidas pela Suez (França), tendo sido utilizadas as seguintes: membranas catiónicas CR67; membranas bipolares CR61 + AR103.

## 3. Métodos analíticos

Os vinhos foram analisados segundo os métodos da OIV [10], para título alcoométrico volúmico (OIV-MA-AS312-01A), acidez total (OIV-MA-AS313-01), pH (OIV-MA-AS313-15), potássio (OIV-MA-AS322-02A), cálcio (OIV-MA-AS322-04) e ácido tartárico (OIV-MA-AS313-05A).

## Resultados dos ensaios de acidificação de vinhos através de eletrodialise bipolar

Os resultados são apresentados na Tabela 2 (Vinho A) e na Tabela 3 (Vinho B).

Pela observação das Tabelas 2 e 3, verificamos que, genericamen-

te, os objetivos foram atingidos: em ambos os vinhos, o pH desceu e a acidez total aumentou.

Como efeitos *colaterais* benéficos, embora não procurados diretamente, verificou-se uma diminuição dos teores em potássio e em cálcio, em ambos os vinhos.

A diminuição do teor em potássio já era esperada (dado que o potássio intervém diretamente no processo), sendo também esperado o seu efeito benéfico da diminuição da instabilidade tartárica. No entanto, como o objetivo primário desta operação unitária não foi a estabilização tartárica, não podemos garantir que os vinhos ficaram totalmente estáveis do ponto de vista tartárico. Normalmente, é necessário uma avaliação da estabilidade tartárica após BPED. O que acontece é que, dada a remoção de potássio ocorrida por BPED, haverá garantidamente uma diminuição da instabilidade tartárica, embora não quantificada. Sendo assim, tratamentos posteriores ao vinho para estabilização tartárica (caso tenham de ocorrer) serão com certeza menos intensos. E, isto, independentemente do método de estabilização que vier a ser utilizado (frio, eletrodialise, coloides protetores, ...).

Quanto à diminuição do cálcio, podemos dizer que é benéfica, na medida em que teores em cálcio superiores a 60 mg/L (dependendo do tipo de vinho) podem potenciar precipitações de tartaratos de cálcio. Estas precipitações cálcicas são perigosas, porque geralmente aparecem em vinhos já engarrafados e de forma tardia, imprevisível e aleatória.

Mas estas observações são insuficientes. Necessitamos de quantificar e, sobretudo, comparar com a Legislação Europeia, concretamente o Reg. (UE) n.º 53/2011 [11], que regula esta prática

**Tabela 4** – Comparação química entre dois vinhos tratados por BPED-catiónica

		Vinho A	Vinho B
Acidez Total (mEq/L)	Inicial	70,439	76,782
	Final	82,779	83,218
	Variação	+12,340	+6,436
pH	Inicial	3,99	3,72
	Final	3,65	3,43
	Variação	-0,34	-0,29
Potássio (mg/L)	Inicial	1755	1174
	Final	1303	908
	Variação	-452	-266

enológica. No Anexo I é definida a “Acidificação por tratamento com electromembranas”. As condições e limites deste tratamento já tinham sido anteriormente definidas nas partes C e D do Anexo XV-A do Reg. (CE) n.º 1234/2007 [12].

No caso presente, não ocorreu qualquer tratamento de mosto, nem de uvas, mas apenas o vinho foi submetido à BPED-catiónica, pelo que o referido Regulamento estipula como limite legal os 33,3 meq/L. A Tabela 4 apresenta um resumo da variação dos principais parâmetros com interesse para o presente estudo, onde a acidez total

já vem expressa em miliequivalentes por litro (meq/L), conforme a Legislação Comunitária.

A diminuição de pH nos dois vinhos não foi muito diferente (na casa dos 0,3 unidades), mas teve maior “efeito” no vinho A, do que no vinho B. Esse efeito tornou-se visível através do aumento da acidez total.

O potássio, ao salificar uma grande parte do ácido tartárico, mantém-no aprisionado, impedindo-o de exercer as suas funções no vinho. É como se o ácido tartárico estivesse sob a ação de um



## ELEVADA ESTABILIDADE E SUAVIDADE PARA OS VINHOS

**Gomasol®**  
**ÓPTIMA / PRO / SEDA / PHI**

Soluções para melhorar a estabilidade tartárica e a estabilidade de matéria corante dos vinhos.

Proteção em relação a instabilidades.

Melhoria da perceção organolética.

Produto natural.

[www.agrovin.com](http://www.agrovin.com)



“colete de forças”, que ao ser eliminado pela BPED torna as suas moléculas mais ágeis e eficazes no vinho.

Neste estudo, o colete de forças do vinho A era maior e estava mais apertado do que o do vinho B.

## Conclusões

Para a compreensão geral do estado iónico de cada um dos vinhos, e da sua alteração por efeito da BPED, precisamos de ter uma perspetiva química global quer do seu principal *anião* – o ácido tartárico – quer do seu principal *catião* – o potássio.

Inicialmente, quer o vinho A quer o vinho B tinham teores semelhantes de ácido tartárico, embora teores diferentes de potássio. Ou seja, antes da BPED, o vinho A era 33% mais rico em potássio que o vinho B – para o mesmo teor aproximado em ácido tartárico –, pelo que havia nele um maior número de grupos carboxílicos que estavam salificados com o potássio.

Por essa razão, foi necessário retirar muito mais potássio do vinho A do que do vinho B para se conseguir baixar idêntico valor de pH. Como se disse anteriormente, o vinho A tinha um colete de forças mais apertado do que o vinho B.

Nos dois vinhos estudados, houve também efeitos *colaterais*, porque não procurados de uma forma direta, mas igualmente benéficos: 1) diminuição do teor em potássio, e 2) diminuição do teor em cálcio. Estes efeitos permitiram que os vinhos adquirissem alguma proteção contra precipitações tartáricas e cálcicas.

O tratamento utilizado neste trabalho não ultrapassou o que a Legislação Comunitária estipula. Em ambos os casos, verificou-se que se ficou muito abaixo dos limites legais. Da margem de redução permitida pela Legislação, utilizou-se apenas cerca de 37%, no caso do vinho A, e cerca de 24%, no caso do vinho B.

Houve entrada de prótons para os vinhos, gerados na membrana bipolar, o que fez descer o respetivo pH. A acidez total aumentou – dado que, pela sua definição, o que monitorizámos foi a acidez titulável. Desta forma, durante o processo de acidificação membranar, à medida que novos prótons entravam no vinho e iões potássio saíam dele, o equilíbrio de dissociação do ácido tartárico deslocava-se no sentido da não dissociação, aumentando o *stock* de ácido não dissociado. 🍷

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



António Pinheiro, Rita Carvalho  
Grupo WOW



## Referências bibliográficas

- [1] Godden, P. & Muhlack, R. (2010). Trends in the composition of Australian wine, 1984-2008. *Australian and New Zealand Grapegrower and Winemaker*, **558**:47-61.
- [2] Boulton, R.; Singleton, V.L.; Bisson, L.F. & Kunkee, R. (1998). *Principles and Practices of Winemaking*. An Aspen Publication, Gaithersburg, Maryland.
- [3] Regulamento (CE) N.º 1234/2007 do Conselho de 22 de Outubro de 2007 que estabelece uma organização comum dos mercados agrícolas e disposições específicas para certos produtos agrícolas (Regulamento «OCM única»).
- [4] Santos-Buelga, C.; Freitas, V. (2009) Influence of Phenolics on Wine Organoleptic Properties. In: Moreno-Arribas, M.V.; Polo, M.C. (eds) *Wine Chemistry and Biochemistry*. Springer, New York, NY.
- [5] Cameira dos Santos, P.J.; Freitas, V.; Parola, A.J.; Pina, F. (2018). Sobre a cor dos vinhos tintos: o estudo das antocianinas e compostos análogos não parou nos anos 80 do século passado. *Enovitis*, **54** (out/nov/dez 2018):22-30.
- [6] Ramey, D.D.; Ough, C.S. (1980). Volatile Ester Hydrolysis or Formation during Storage of Model Solutions and Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **28**:928-934.
- [7] Baumes, R. (2009). Wine Aroma Precursors. In: Moreno-Arribas, M.V.; Polo, M.C. (eds) *Wine Chemistry and Biochemistry*. Springer, New York, NY.
- [8] Ugliano, M.; Henschke, P.A. (2009). Yeasts and Wine Flavour. In: Moreno-Arribas, M.V.; Polo, M.C. (eds) *Wine Chemistry and Biochemistry*. Springer, New York, NY.
- [9] Williams, P.J.; Strauss, C.R.; Wilson, B. & Massy-Westropp (1982). Novel monoterpene disaccharide glycosides of *Vitis vinifera* grapes and wines. *Phytochemistry*, **21** (8):2130-2020.
- [10] OIV (2007). *Compendium of International Methods of Analysis of Wines and Musts*. Office International de la Vigne et du Vin, Paris.
- [11] Regulamento (UE) n.º 53/2011 da Comissão, de 21 de Janeiro de 2011, que altera o Regulamento (CE) n.º 606/2009 do Conselho no que respeita às categorias de produtos vitivinícolas, às práticas enológicas e às restrições que lhes são aplicáveis.
- [12] Regulamento (CE) n.º 1234/2007 do Conselho, de 22 de Outubro de 2007, que estabelece uma organização comum dos mercados agrícolas e disposições específicas para certos produtos agrícolas (Regulamento «OCM única»).