

Acidificação de vinhos por processos físicos: estudo comparativo da eletrodiálise bipolar e da utilização de resinas de troca catiónica

Recorreu-se à bibliografia técnico-científica para fazer um estudo comparativo entre dois processos físicos de acidificação de vinhos – a eletrodiálise bipolar e a utilização de resinas de troca iónica – que permitem a descida do pH dos vinhos sem recurso a aditivos químicos.

O ajustamento de pH em mostos e vinhos pode ser considerado uma necessidade premente na Enologia moderna, pelas razões que já foram enumeradas num artigo anterior [1].

Do ponto de vista da Legislação da União Europeia, o ajustamento de pH constitui uma prática enológica autorizada pelo Regulamento Delegado (UE) n.º 2019/934, com diversas restrições e limites. O termo *ajustamento de pH* inclui, obviamente, ajustamento para valores mais baixos e ajustamento para valores mais elevados, ambos autorizados pelo referido Regulamento, que prevê para o efeito processos físicos (Quadro 1 do Anexo I – parte A) e processos químicos (Quadro 2 do Anexo I – parte A).

A *eletrodiálise bipolar catiónica* (BPED) e a utilização de *resinas de troca iónica* (RTI) constituem, respetivamente, as práticas enológicas n.º 14 e 15 mencionadas no Quadro 1 referido acima.

Neste trabalho, colocámos em comparação a redução de pH em 6 vinhos tintos, recorrendo a estes dois processos físicos.

Em relação à BPED em vinhos, a Ficha OIV n.º 3.1.1.4. (2010), diz o seguinte [2]:

Definição:

Método físico de extração iônica do vinho pela ação de um campo elétrico com recurso a membranas permeáveis a catiões e a membranas bipolares que permite o aumento da acidez de titulação e da acidez real (diminuição do pH).

Objetivos:

- Aumentar a acidez de titulação e a acidez real (diminuição do pH).
- Producir vinhos equilibrados em termos das características organoléticas.
- Favorecer uma boa evolução biológica e um bom armazenamento do vinho.
- Compensar uma acidez natural insuficiente causada:
 - pelas condições climáticas na região de viticultura ou
 - pelas práticas enológicas que causam uma diminuição da acidez natural.

Prescrições:

- Consultar a ficha geral sobre as técnicas de separação utilizadas no tratamento de mostos e vinhos e a ficha sobre a utilização de técnicas de membranas aplicadas aos mostos.
- A acidificação por tratamento com eletromembranas não deve ter por objetivo ocultar uma fraude.
- As membranas catiônicas devem ser compostas de forma a permitirem apenas a respetiva adaptação à extração de catiões, em especial, do catião K⁺.
- As membranas bipolares são impermeáveis aos aníons e aos catiões do vinho.
- A acidificação por eletrodiálise com membranas bipolares apenas pode ser efetuada caso a acidez inicial do mosto não

Final touch, para fazer vinhos perfeitos

aumente mais de 54 meq/L.

- f) Quando o mosto e o vinho são acidificados, o aumento total da acidez não deve ser superior a 54 meq/L.
- g) A aplicação do processo será efetuada sob a responsabilidade de um enólogo ou um técnico qualificado.
- h) As membranas devem cumprir as prescrições do Codex Enológico Internacional.

Em relação à RTI em vinhos, a Ficha OIV n.º 3.1.1.5. (2012), diz o seguinte [2]:

Definição:

Extração física parcial de catiões do vinho para aumentar a acidez de titulação e a acidez real (diminuição do pH) com recurso a um permutador de catiões.

Objetivos:

- a) Aumentar a acidez de titulação e a acidez real (diminuição do pH).
- b) Produzir vinhos equilibrados do ponto de vista organoléptico.
- c) Promover boas características biológicas e conservar a boa qualidade do vinho.

Prescrições:

- a) O tratamento será efetuado com recurso a resinas de permuta catiónica regeneradas por ciclo ácido.
- b) O tratamento deve limitar-se à eliminação dos catiões em excesso.
- c) Para evitar a produção de fracionamentos do vinho, o tratamento será efetuado de forma contínua na linha de produção, com incorporação do vinho tratado no vinho inicial.
- d) Em alternativa, a resina poderá ser diretamente introduzida na cuba do mosto, na quantidade necessária, e separada, em seguida, por quaisquer métodos técnicos adequados.
- e) A acidificação deve ser efetuada de modo a que a acidez inicial não aumente mais de 54 meq/L. Quando o mosto e o vinho são acidificados, o aumento líquido acumulado não deve ser superior a 54 meq/L.
- f) Todas as operações serão realizadas sob a responsabilidade de um enólogo ou um técnico qualificado.
- g) As resinas devem cumprir as prescrições do Codex Enológico Internacional.

Ensaios tecnológicos

Após uma pesquisa bibliográfica, escolheram-se 3 ensaios (denominados I, II e III) efetuados por três equipas de investigação distintas, descritos resumidamente na Tabela 1.



A **gama Final touch** combina soluções únicas baseadas em manoproteínas líquidas, formuladas especificamente para melhorar a qualidade e a estabilidade dos vinhos. **Final touch POP** para vinhos espumantes, **TONIC** para vinhos brancos e rosados e **GUSTO** para vinhos tintos efetivamente melhoraram o equilíbrio e a estabilidade coloidal, além de conferir diferentes benefícios organolépticos de acordo com suas respectivas características e aplicações.

As **manoproteínas Final touch** são adicionadas ao vinho imediatamente antes do engarrafamento.

OENOBRANDS SAS

Parc Agropolis II - Bât 5
2196 Boulevard de la Lironde
CS 34603 - 34397 Montpellier Cedex 5
RCS Montpellier - SIREN 521 285 304
info@oenobrands.com
www.oenobrands.com

DISTRIBUÍDO POR:

www.afreitavilar.com
geral.lisboa@afreitavilar.com



Tabela 1 – Ensaios em comparação neste trabalho

Ensaio	Técnica utilizada	Designação do vinho	Colheita	Casta	Cor	Origem do vinho	Referência bibliográfica
I	BPED	Vinho A	2018	mistura de castas regionais alentejanas	Tinto	Portugal	[1]
		Vinho B				Portugal	[3]
II	RTI	Vinho C	2012	Aragonez	Tinto	Espanha	[4]
		Vinho D					
III	RTI	Vinho E	2016	Monastrell	Tinto	Espanha	[4]
		Vinho F	2017				

BPED: eletrodiálise bipolar; RTI: resinas de troca iônica

Ensaio I

Foram utilizados 2 vinhos tintos, tendo sido utilizado o equipamento representado na figura 1. O objetivo primário foi a acidificação dos vinhos (descida de pH), pelo que a estabilização tartárica foi um efeito colateral desta tecnologia. Aplica-se a Ficha OIV n.º 3.1.1.4. (2010), transcrita acima.

Ensaio II

Foram utilizados 2 vinhos tintos, tendo sido utilizado o equipamento representado na figura 2. O objetivo primário foi a estabilização tartárica, embora a descida de pH tenha sido acentuada – e não um mero efeito colateral – pelo que se aplica a Ficha OIV n.º 3.1.1.5. (2012) transcrita acima.

Ensaio III

Ensaio realizado por investigadores espanhóis, onde foram utilizados 2 vinhos tintos da casta Monastrell, tendo sido utilizado o equipamento do mesmo tipo do representado na figura 2. O objetivo primário foi a estabilização tartárica, embora a descida de pH tenha sido acentuada – e não um mero efeito colateral – pelo que se aplica a Ficha OIV n.º 3.1.1.5. (2012) transcrita acima.

Resultados e Discussão

Os resultados dos 3 ensaios são apresentados na Tabela 2.

Pela observação da tabela 2, verificamos que, genericamente, os objetivos foram atingidos: em todos os vinhos estudados, o pH desceu e a acidez total aumentou.

O aumento de acidez total não ultrapassou o valor de + 54 meq/L (que a Legislação Comunitária estipula como limite máximo), em qualquer dos ensaios (valor mais baixo: vinho F = + 9,728 meq/L; valor mais elevado: vinho C = + 15,991 meq/L).

Em relação aos catiões, o teor em potássio diminuiu em todos os vinhos (significando um aumento da estabilidade tartárica) e nos Ensaios I e II o teor em cálcio diminuiu (significando um aumento da estabilidade cálcica). Em ambos os casos – BPED e



Figura 1 – Equipamento BPED, fabricado pelo Grupo WOW (Portugal) em colaboração com a Suez Environnement (França), onde foi realizado o Ensaio I.
 (Extraído de <https://wow.com.pt/tartarica-por-electrodialise/>)



Figura 2 – Equipamento StabyMatic 500, fabricado pelo AEB Group, onde foram realizados os Ensaios n.ºs II e III.
 (Extraído de [3])

Tabela 2 – Comparação química entre os tratamentos BPED e RTI

		Ensaio I		Ensaio II		Ensaio III	
		BPED		RTI			
		Vinho A	Vinho B	Vinho C	Vinho D	Vinho E	Vinho F
Acidez Total (meq/L)	Antes tratamento	70,439	76,782	65,295	57,300	68,360	70,759
	Após tratamento	82,779	83,218	81,286	70,626	79,154	80,487
	Variação	+ 12,340	+ 6,436	+ 15,991	+ 13,326	+ 10,794	+ 9,728
pH	Antes tratamento	3,99	3,72	3,78	3,84	3,72	3,84
	Após tratamento	3,65	3,43	3,43	3,54	3,52	3,43
	Variação	- 0,34	- 0,29	- 0,35	- 0,03	- 0,20	- 0,41
Potássio (mg/L)	Antes tratamento	1755	1174	1485	1438	1680	1296
	Após tratamento	1303	908	1079	1261	1245	1061
	Variação	- 452	- 266	- 406	- 177	- 435	- 235
Cálcio (mg/L)	Antes tratamento	67	77	n.d.	n.d.	193	77
	Após tratamento	47	62	n.d.	n.d.	148	59
	Variação	- 20	- 15	n.d.	n.d.	- 45	- 18
Ácido Tartárico (g/L)	Antes tratamento	1,80	2,00	2,2	3,46	6,17	4,78
	Após tratamento	1,80	2,00	3,87	3,88	5,29	5,41
	Variação	0	0	+ 1,67 (+ 76%)	+ 0,42 (+ 12%)	- 0,88 (- 14%)	+ 0,63 (+ 13%)

BPED: eletrodiálise bipolar; RTI: resinas de troca iônica

CLEANBRETT

Alta eficiência na remoção
de fenóis voláteis (até 70%)

(4-Etilfenol e 4-Etilguaiacol)



RTI – a diminuição do teor em catiões já era esperada, mas os mecanismos de “extração de iões” do vinho foram diferentes. No caso da BPED, o potássio abandona o vinho atravessando a membrana catiónica, sendo recolhido pela salmoura que circula do outro lado da membrana. Para repor o equilíbrio de cargas positivas entretanto desfeito, é gerado um protão (ião H⁺) na membrana bipolar que entra no vinho e faz baixar o pH. No caso da RTI, o potássio também abandona o vinho, mas não por um mecanismo membranar, sendo, isso sim, adsorvido na matriz da resina RTI, indo ocupar o *locus* de um protão, trocando de posição com este. Não chega a haver desequilíbrio de cargas positivas, porque a troca de K⁺ por H⁺ na matriz da resina é quase instantânea, mas o pH baixa devido ao aumento da concentração de protões no vinho.

Nos ensaios II e III foi notada uma desconformidade em relação às prescrições enumeradas na Ficha OIV n.º 3.1.1.5. (2012), que diz na sua alínea b) que “o tratamento deve limitar-se à eliminação dos catiões em excesso”. Ora, verificaram-se variações significativas nas concentrações de ácido tartárico, ocorridas em todos os vinhos RTI (Ensaios II e III), o que evidencia variações nos teores do anião tartarato, contrariando o estipulado no Reg. Delegado 2019/934, que determina que apenas pode haver diminuição nos teores de catiões. As variações por nós encontradas nos teores do anião tartarato estão assinaladas a vermelho na tabela 2.

Verificam-se anomalias em ambos os sentidos (três aumentos e uma diminuição), o que torna o fenómeno muito difícil de explicar. As variações percentuais também são elevadas em valor absoluto, para poderem ter uma explicação meramente baseada nos erros dos métodos analíticos.

Conclusões

Caso dos vinhos BPED – vinhos A e B (Ensaios I)

Houve entrada de protões para os vinhos gerados na membrana bipolar, o que fez descer o pH. A acidez total aumentou – dado que pela sua definição, o que foi monitorizado foi a acidez titulável. Desta forma, durante o processo BPED, à medida que novos protões 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 tartárico não dissociado.

Caso dos vinhos RTI – vinhos C, D, E e F

(Ensaios II e III)

Também houve entrada de protões para os vinhos, mas desta vez foram adsorvidos na resina e trocados com os K⁺ dos vinhos, o

que fez descer o pH. A acidez total aumentou – dado que pela sua definição, o que foi monitorizado foi a acidez titulável. Desta forma, durante o processo RTI, à medida que novos protões entravam no vinho, eram substituídos na matriz da resina por iões potássio, que assim abandonavam o vinho, pelo que o equilíbrio de dissociação do ácido tartárico deslocava-se no sentido da não dissociação, aumentando o *stock* de ácido tartárico não dissociado. 

Paulo J.F. Cameira dos Santos

INIAV, I.P.



Referências bibliográficas

- [1] Cameira dos Santos, P.; Pinheiro, A. & Carvalho, R. (2019). A eletrodialise bipolar como ferramenta na gestão da composição iónica e do pH em mostos e vinhos. *Enovitis*, **58**, Out/Nov/Dez 2019.
- [2] Comissão Europeia (2019). Comunicação n.º 2019/C – 409/01. Lista e descrição das Fichas do Código de Práticas Enológicas da OIV referidas no artigo 3.º, n.º 2, do Regulamento Delegado (UE) n.º 2019/934 da Comissão.
- [3] Cabrita, M.J.; Clemente, A.; di Mari, A.; Couto, M. & Catarino, S. (2014). A utilização de resinas de troca iónica em vinhos. *Winetech-plus*, **3**, maio 2014.
- [4] Martínez-Pérez, M.P.; Bautista-Ortíz, A.B.; Durant, V. & Gómez-Plaza, E. (2020). Evaluating Alternatives to Cold Stabilization in Wines: The Use of Carboxymethyl Cellulose, Potassium Polyaspartate, Electrodialysis and Ion Exchange Resins. *Foods*, **9**: 1275; doi:10.3390/foods9091275.