

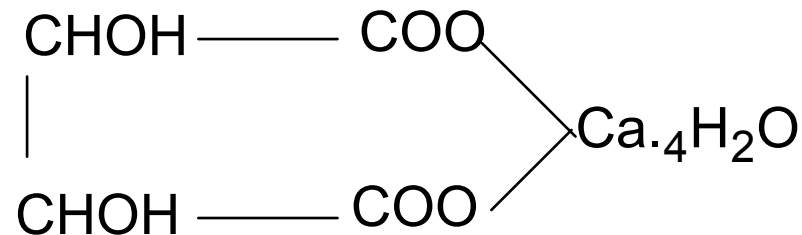
# Instabilidade Tartárica

- Os sais responsáveis por este fenómeno são:

- **Bitartarato de potássio**



- **Tartarato neutro de cálcio**



## A solubilidade destes sais em água, a 20° C é de :

- 5,7g / L para o bitartarato de potássio
  - 0,53 g / L para o tartarato neutro de cálcio
- 
- A solubilidade do bitartarato de potássio diminui fortemente com a elevação do teor alcoólico do meio e com o abaixamento da temperatura.
  - Para um vinho com 12% vol. a 20 °C, a solubilidade do bitartarato de potássio é de 2,77 g/L e, a 10 °C é de 1,81 g/L, sendo ainda mais baixa se o teor alcoólico for mais elevado.
  - Tendo em consideração as concentrações típicas de ácido tartárico nos mostos e nos vinhos novos e, que a pH=3,4 54% deste ácido se encontra na forma de “bitartarato” e a pH=3,6 70% deste composto se encontra na forma “bitartarato”
  - Compreende-se pois facilmente que durante a fermentação alcoólica e após a ocorrência dos frios do período outono-invernal, assiste-se à insolubilização de uma parte significativa do bitartarato dos mostos e vinhos.

# Estado de sobressaturação e fenómenos de cristalização

- Resulta do que foi apresentado atrás que, sobretudo **nos vinhos novos, o teor de bitartarato de potássio dos vinhos excede o limite de solubilidade deste sal, ou seja, existe no estado de sobressaturação.**
- O estado de sobressaturação torna possível a ocorrência da *cristalização*. A cristalização pode ocorrer a partir de núcleos formados espontaneamente, devido a uma descida de temperatura. Esta *nucleação primária* dá origem a cristais de grande dimensão, que crescem muito lentamente.
- A **velocidade de cristalização** (  $V$  ) é directamente proporcional à superfície de adsorção oferecida pelos núcleos (  $S$  ) e ao grau de sobressaturação do vinho (C-Cs):

$$V = k \cdot S \cdot (C - C_s),$$

em que

C = concentração real de bitartarato no vinho

C<sub>s</sub> = concentração correspondente à saturação no mesmo vinho.

- A cristalização espontânea é lenta, na medida em que a quantidade de núcleos é reduzida e, por isso, a superfície de adsorção é igualmente reduzida.
- Podemos acelerar a cristalização através da adição de uma grande quantidade de cristais de bitartarato de potássio, aumentando, deste modo, a superfície de adsorção.
- Um outro factor que pode interferir na cristalização é a presença de colóides protectores que inibam a migração de bitartarato em direcção aos núcleos.
- Para que haja cristalização tem que ocorrer:
  - sobressaturação do vinho em bitartarato de potássio
  - presença de núcleos de cristalização em quantidade significativa
  - ausência de colóides protectores.

# Testes de estabilidade tartárica

- **Teste da câmara frigorífica**

- Um teste fácil de executar consiste em colocar uma amostra de vinho em câmara frigorífica e, ao fim
- de um certo número de dias, verificar a eventual formação de cristais de bitartarato de potássio.
- Como parâmetros de realização do teste têm sido indicada a temperatura de - 4°C durante 6-8 dias. A utilização de um frigorífico doméstico, com temperatura ligeiramente superior a 0° C, exige um tempo mais longo, normalmente não inferior a 15 dias.
- Este teste, contudo, para além de moroso, é pouco fiável, dado o carácter aleatório da cristalização espontânea.

- **Testes baseados na determinação da condutividade eléctrica**

A **condutividade eléctrica** de um vinho é directamente proporcional à quantidade de iões nele existentes, em particular, do ião potássio. Trata-se de uma determinação muito rápida e fácil de executar com um *condutímetro*, que permite acompanhar, em contínuo, as variações ocorridas ao longo de um tratamento específico do vinho e ao longo de um determinado período de tempo

- **Teste de mini-contacto**

- Num copo de laboratório de 250 ml deitam-se 100 ml da amostra de vinho, que é agitada em permanência em agitador electromagnético.
- Com um banho de refrigeração termostatizado arrefece-se a amostra à temperatura de estabilidade pretendida - por exemplo, 0° C.
- Adiciona-se 1,5 g de bitartarato de potássio finamente moído e faz-se a leitura de condutividade inicial  $C_i$ .

- **Fazem-se leituras de minuto a minuto. Após cerca de 20 minutos ou após 3 leituras constantes, anota-se o valor da condutividade final Cf.**

- **Interpretação do teste:**

Se  $C_i = C_f$ , o vinho encontra-se estável à temperatura do teste, não tendo havido dissolução de bitartarato adicionado nem cristalização de bitartarato endógeno.

Se  $C_i < C_f$ , o vinho encontra-se estável à temperatura do teste, já que houve dissolução de bitartarato adicionado.

Se  $C_i > C_f$ , o vinho encontra-se instável à temperatura do teste, tendo havido cristalização do bitartarato endógeno. Alguns autores recomendam o tratamento do vinho apenas se a descida de condutividade for superior a 5 % do valor inicial.

## A Temperatura de Saturação (TS)

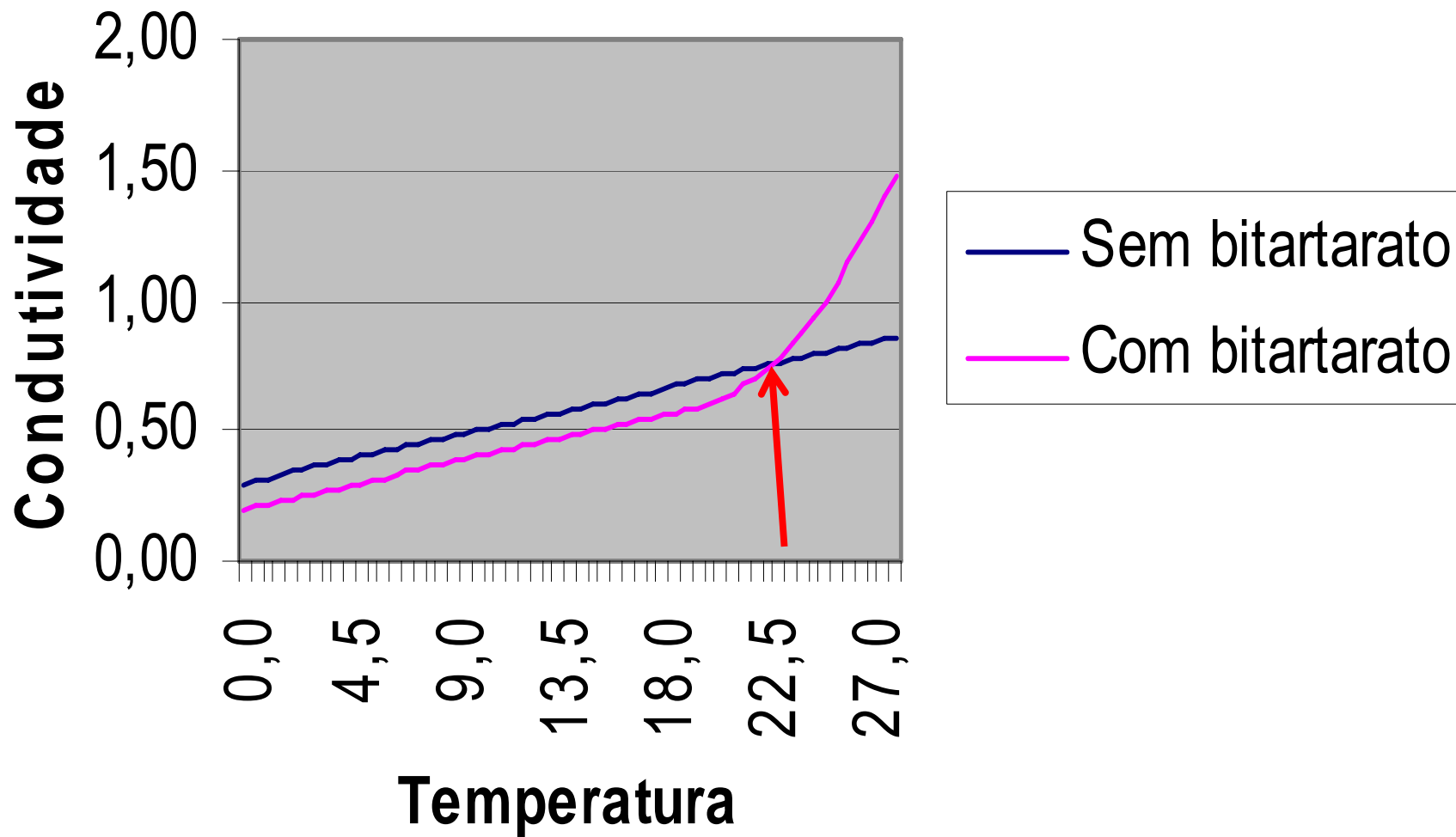
**Define-se como a mais baixa temperatura a partir da qual um vinho é capaz de dissolver bitartarato de potássio.**

Trata-se pois, de um excelente indicador para definir a estabilidade tartárica de um vinho.

**Quanto mais elevada for a TS tanto mais saturado ou sobressaturado se encontra o vinho, para temperaturas pouco inferiores a TS, ou seja, tanto maior é o risco de cristalização devido a um abaixamento de temperatura. Inversamente, quanto mais baixa for TS, tanto menos saturado ou sobressaturado se encontra o vinho a temperaturas ainda relativamente baixas, ou seja, tanto menor é o risco de cristalização devida a um abaixamento de temperatura.**

- **Teste baseado na determinação da temperatura de saturação**

- 1 - Uma amostra de vinho arrefecida a cerca de  $0^{\circ}\text{C}$  é submetida a incrementos de temperatura de  $0,5^{\circ}\text{C}$  até  $30^{\circ}\text{C}$ . A amostra é mantida em agitação e nela está mergulhado o eléctrodo do condutímetro, permitindo acompanhar as variações de condutividade eléctrica. O gráfico das leituras de condutividade é uma recta ascendente.
- 2 - A mesma amostra de vinho é novamente arrefecida a  $0^{\circ}\text{C}$ , adicionada de bitartarato de potássio, na dose de  $4\text{ g/L}$  e submetida aos mesmos incrementos de temperatura de  $0,5^{\circ}\text{C}$  até  $30^{\circ}\text{C}$ . O gráfico das leituras de condutividade, neste caso, tem um troço rectilíneo paralelo e inferior ao primeiro, mas, a partir de certa altura assume a forma de curva ascendente, que intercepta a primeira recta num determinado ponto. **A abcissa deste ponto corresponde à temperatura de saturação.**



- **Teste de Wurdig**

Podemos calcular a temperatura de saturação a partir de uma equação de regressão. Wurdig e outros (1982), estabeleceram a seguinte equação de regressão:

$$T_s = 20 - \frac{(\Delta L)_{20^\circ C}}{29.30}$$

em que  $(\Delta L)_{20^\circ C}$  é a diferença de condutividade eléctrica da amostra de vinho, sem e com adição de bitartarato de potássio, à temperatura de 20° C.

A equação anterior tem o inconveniente de não abranger os vinhos rosados e tintos, para os quais é mais apropriada a equação de Maujean e outros (1995):

$$T_s = 29.90 - \frac{(\Delta L)_{30^\circ C}}{58.30}$$

em que  $(\Delta L)_{30^\circ C}$  é a diferença de condutividade eléctrica da amostra de vinho, sem e com adição de bitartarato de potássio, à temperatura de 30° C.

## TEMPERATURA CRÍTICA DE CRISTALIZAÇÃO

- Uma vez conhecida a **temperatura de saturação**, torna-se necessário determinar a temperatura de estabilidade tartárica do vinho  $T_{est}$  ou **TCC**, ou seja, a temperatura mínima para a qual não há risco de cristalização.
- Para o efeito é indispensável conhecer o chamado **domínio de sobressaturação** do vinho, ou seja, a diferença entre a temperatura de saturação e a temperatura de cristalização respectiva.
- Maujean e outros (1985), realizando diversos tratamentos a um **vinho branco de TAV 11 % vol.**, concluíram que o vinho completamente desprovido de colóides apresentava um **domínio de sobressaturação (DS) igual a 15° C**. O vinho sem tratamentos clarificantes apresentava um DS de 21 °C e o vinho sujeito a um tratamento com bentonite de 18 °C.
- Como resultado deste estudo, propuseram a seguinte regra para determinação da temperatura de estabilidade dos vinhos brancos com TAV  $\leq 11$  % vol.

$$T_{est. \text{ ou } TCC} = T_s - 15^{\circ}\text{C}$$

E, para a determinação da temperatura de estabilidade de vinhos brancos com TAV de 12,5 % vol. e vinhos base de espumante (mais ricos em colóides):

$$T_{est. \text{ ou } TCC} = T_s - 12^{\circ}\text{C}$$

- No caso dos vinhos tintos, Gaillard e Ratsimba (1990) propuseram a regra:

$$T_s < (10.81 + 0.297 \text{ IPT})^\circ \text{C}$$

em que IPT é o índice de polifenóis totais.

- Aplicando esta fórmula, um vinho tinto com IPT = 50 encontra-se estável se  $T_s < 25.7^\circ \text{C}$ . Um vinho tinto pobre em polifenóis, por exemplo com IPT = 30, encontra-se estável se  $T_s < 19.7^\circ \text{C}$ .

Como é evidente, um vinho que foi tratado com um inibidor de cristalização, como o ácido metatartárico, não apresenta qualquer diminuição da temperatura de saturação, pelo que, nesses casos, este teste não tem qualquer utilidade.

# Tratamentos de estabilização tartárica

- **Estabilização longa**

- O armazenamento de um vinho a uma temperatura negativa, próxima do ponto de congelação, induz a formação de núcleos de bitartarato endógeno ( *nucleação primária* ), que ao fim de alguns dias, geralmente cerca de 1 semana, dá lugar à cristalização do bitartarato de potássio em excesso. Para a execução deste método é necessário um equipamento frigorífico suficientemente potente para arrefecer o vinho a uma temperatura igual a:

$$-\left(\frac{\% \text{álcool}}{2}\right) + 1$$

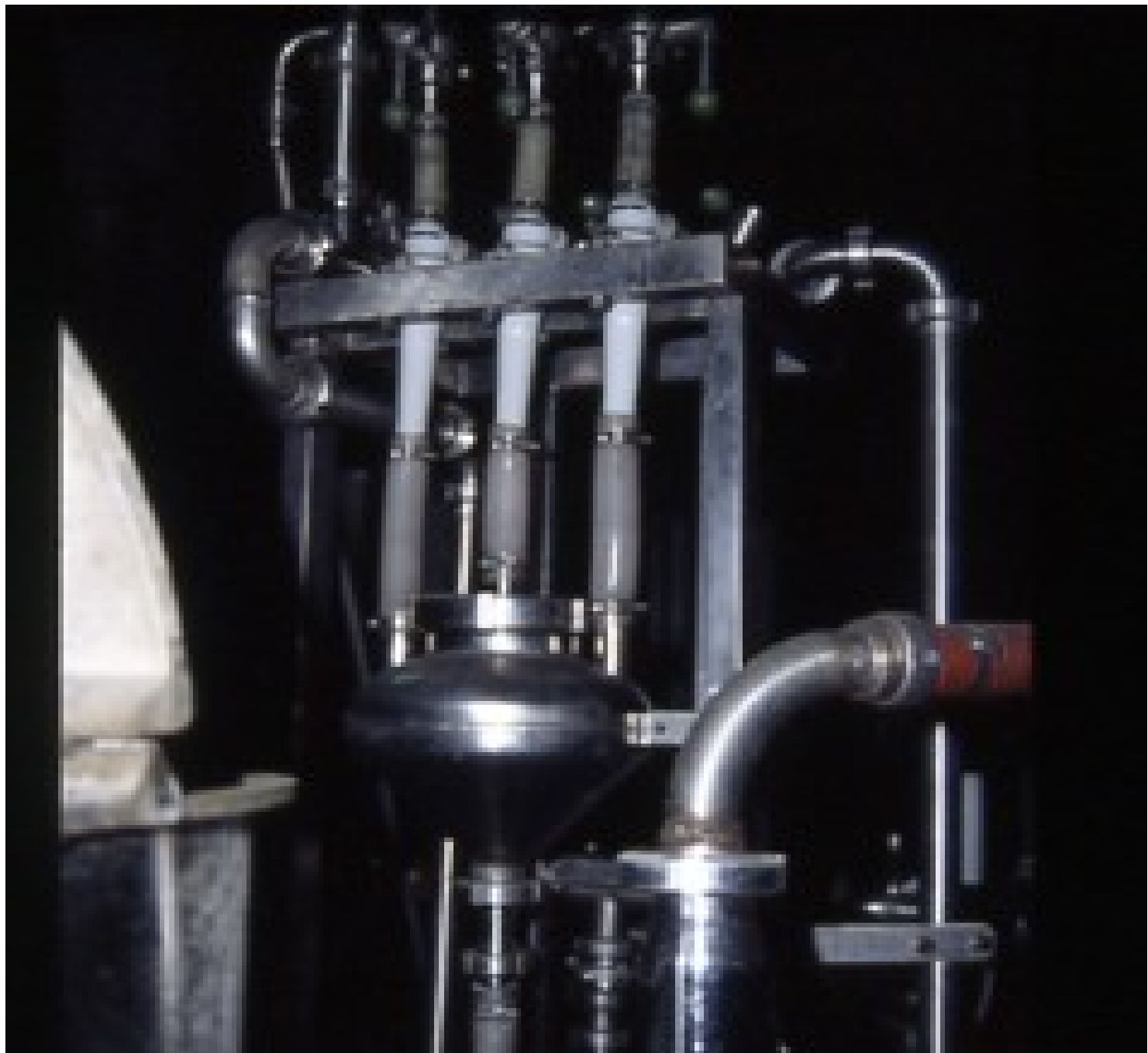
- É também necessária a existência de um conjunto de cubas isotérmicas que garantam um perfeito isolamento térmico durante todo o período de estabilização. Este método torna-se, pois, relativamente oneroso, devido aos investimentos a que obriga.
- Em termos estritamente enológicos, a manutenção de um vinho a baixa temperatura durante um período longo tem sido criticada, devida à acrescida dissolução de oxigénio. Porém, o recurso a gases inertes pode anular este risco.
- O método tem a vantagem de não obrigar à agitação do vinho durante o tratamento nem à utilização de bitartarato exógeno.

## Método de contacto

- O método de contacto consiste em arrefecer o vinho a uma temperatura próxima de 0° C, adicionar cristais de bitartarato de potássio na dose de 4 g/L e manter o vinho em agitação durante um período de algumas horas, tanto maior quanto maior a riqueza coloidal do vinho.

## Método de contacto (Cont.)

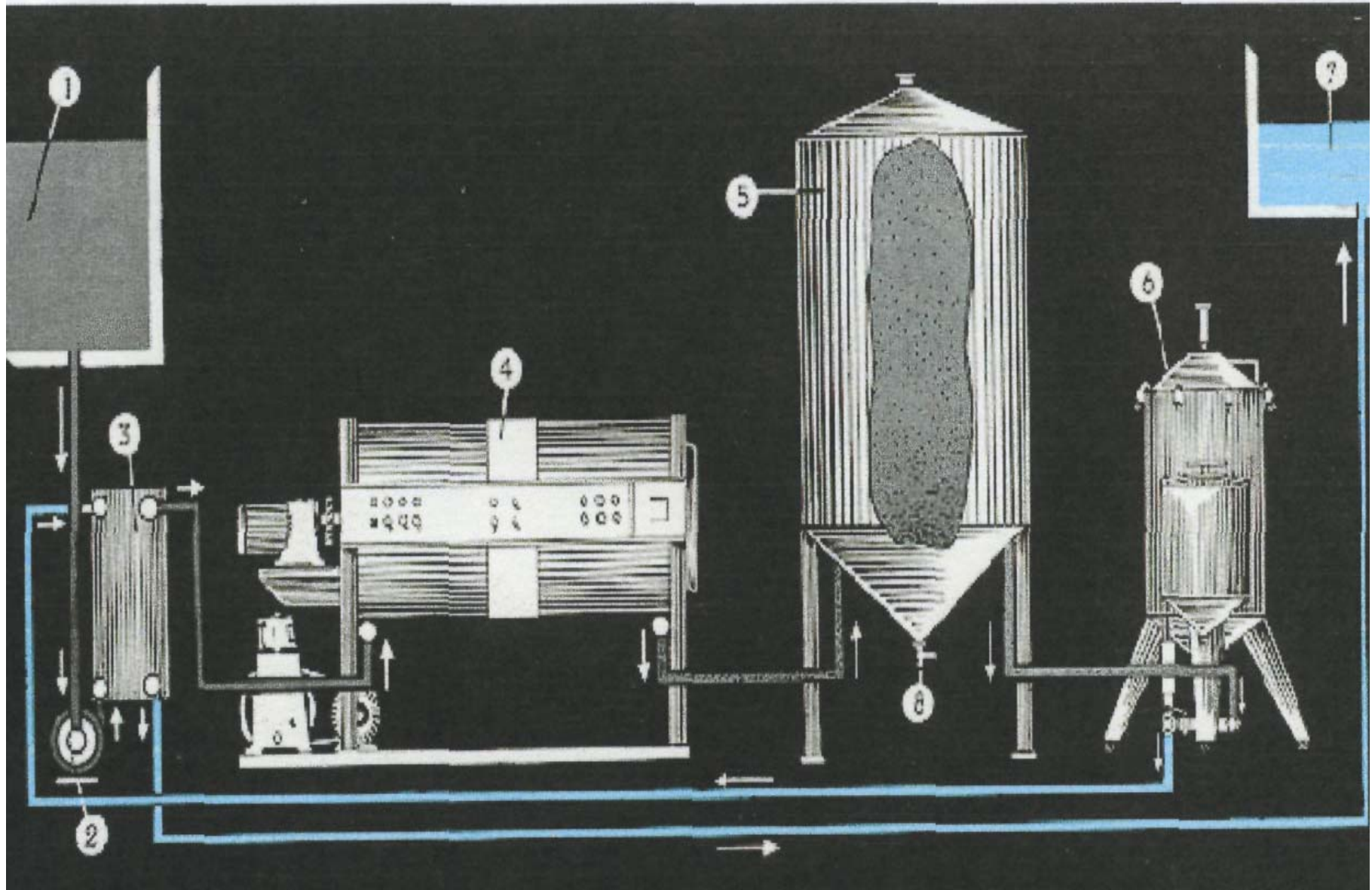
- Em termos de equipamento e consumo energético, este método apresenta inegáveis vantagens face ao método longo atrás descrito.
- É também muito mais rápido.
- O seu inconveniente reside na necessidade de utilização de bitartarato exógeno e da agitação do vinho.
- Com vista à diminuição dos custos, é conveniente instalar dispositivos de separação do bitartarato de potássio (hidro-ciclone), permitindo assim a sua reutilização.



- O método de contacto é bastante eficaz, devendo, porém ser atendidos os seguintes aspectos:
  - *Utilizar um bitartarato de granulometria fina - diâmetro médio dos cristais inferior a 60  $\mu\text{m}$ .*
  - *Assegurar uma agitação eficaz da suspensão do vinho com os cristais adicionados de bitartarato, devendo, por isso, escolher-se um agitador mecânico apropriado.*

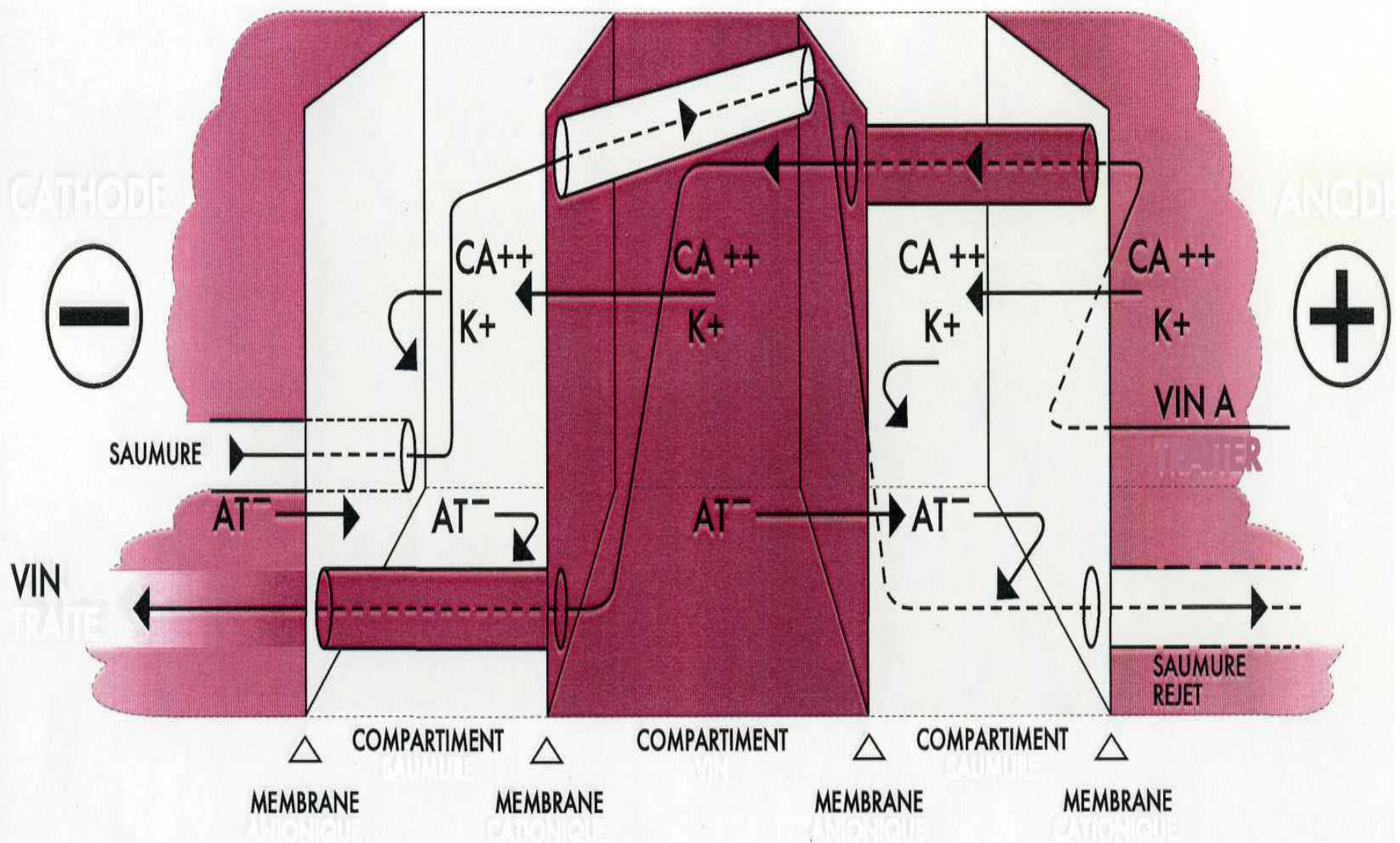
# Método contínuo

- Tal como o nome indica, este método permite a entrada em contínuo de vinho não estabilizado, que, depois de atravessar um permutador de placas - sofrendo assim um primeiro arrefecimento - é enviado ao evaporador de uma máquina frigorífica, onde é arrefecido a uma temperatura próxima do ponto de congelação.
- De seguida, o vinho é enviado a um depósito - o cristalizador - onde, devido à baixa temperatura e à turbulência da massa líquida, se verifica a cristalização do bitartarato de potássio.



# Electrodiálise

- A electrodiálise é um método de separação baseado no movimento de iões, sob a acção de um campo eléctrico, através de membranas selectivas alternadamente catiónicas e aniónicas. Trata-se, portanto, de um método de desionização.
- No caso que interessa à estabilização tartárica, os iões potássio e cálcio dos vinhos são progressivamente eliminados através das membranas catiónicas (permeáveis aos catiões), enquanto os iões bitartarato são eliminados através das membranas aniónicas (permeáveis aos aniões).

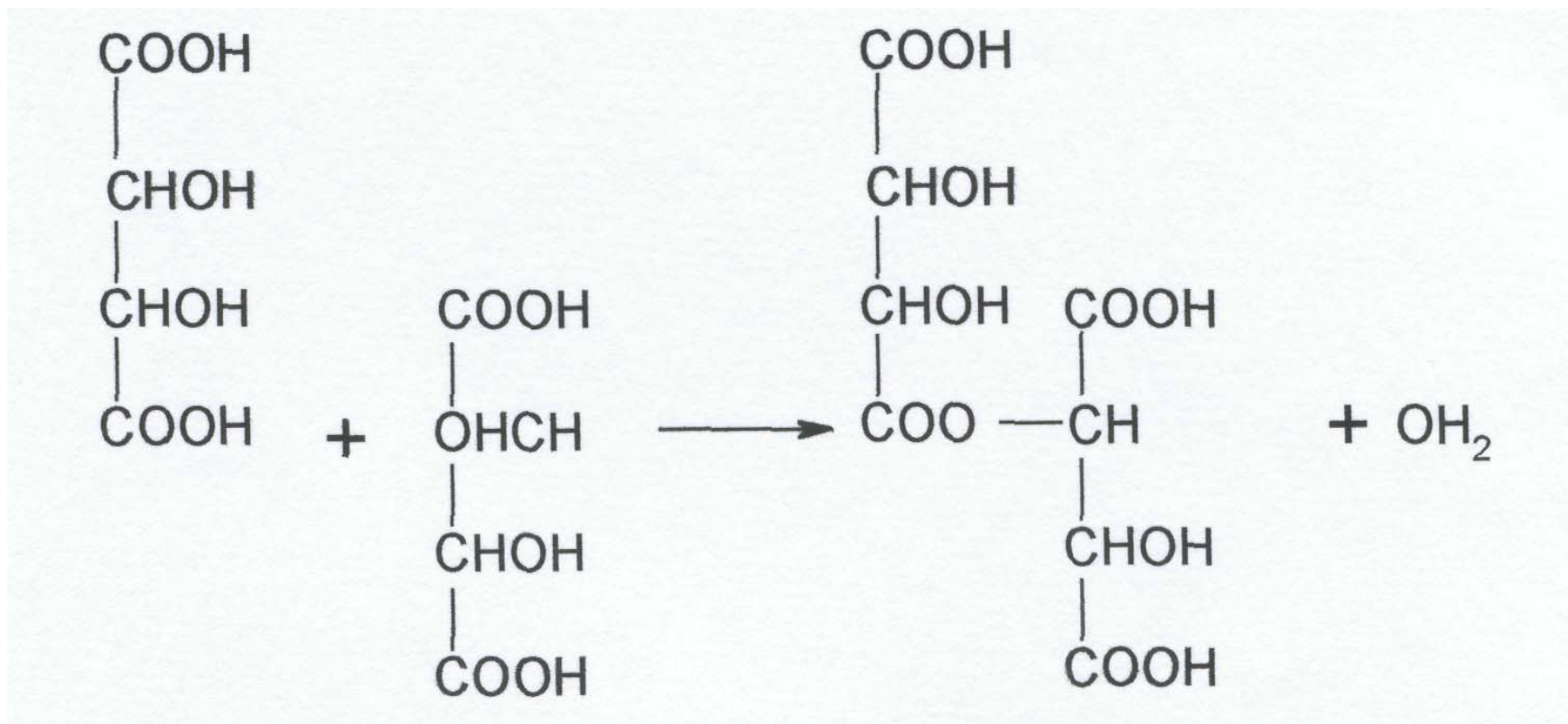


## Electrodiálise (Cont.)

- A desionização do vinho poderia conduzir a uma profunda alteração da sua composição. Por isso, se recorre a meios de controlo, interrompendo o processo no momento desejado, ou seja, quando a condutividade eléctrica atinge o valor previamente determinado em laboratório.

# Métodos baseados na inibição da cristalização

- Ácido metatartárico



- O ácido metatartárico inibe o crescimento dos núcleos de bitartarato de potássio, sendo essa inibição tanto maior quanto maior o índice de esterificação.
- A sua utilização está limitada pela regulamentação a um máximo de 10 g/hl.
- A duração do efeito protector do ácido metatartárico está condicionada pela temperatura de conservação do vinho. Quanto mais elevada a temperatura, mais rapidamente o ácido metatartárico se hidrolisa, desaparecendo o efeito protector. Como ordem de grandeza apresentam-se os tempos de protecção:

| Temperatura | Tempo de protecção   |
|-------------|----------------------|
| 0°          | Alguns anos          |
| 10-12° C    | 2 anos               |
| 12-18° C    | 1 ano - 1 ano e meio |
| 20°         | 3 meses              |

## As manoproteínas

- O contacto prolongado dos vinhos brancos com a borras de fermentação assegura a estabilização tartárica espontânea desses vinhos. Este facto, de observação corrente, conjugado com o conhecimento do papel dos colóides protectores, levou à tentativa de isolar as **macro moléculas** susceptíveis de utilização como estabilizantes tartáricos.
- Foi assim que se adoptou o tratamento enzimático - com  $\beta$  *glucanase* - das paredes das células de leveduras para a extracção de *manoproteínas*, que têm propriedades inibidoras da cristalização do bitartarato de potássio.
- Existe já uma preparação industrial, cuja utilização em vinhos brancos mereceu parecer favorável do OIV. As doses de emprego devem ser definidas em ensaio laboratorial, oscilando entre 15 e 25 g/hl.

## As carboximetilceluloses (CMC)

Recentemente tem voltado a ser propostas para uso enológico as *carboximetilceluloses*, substâncias largamente utilizadas na indústria alimentar, como emulsionantes e estabilizantes.

São referidas doses de emprego da ordem de 4 g/hl, muito abaixo das doses de utilização em outros domínios alimentares.

Contrariamente ao ácido metatartárico, a inibição da cristalização persiste, independentemente da temperatura de conservação do vinho.

**Presentemente, porém, ainda não faz parte da lista de produtos enológicos autorizados.**

# Consequências da estabilização tartárica

- Os métodos de refrigeração, provocam modificações na composição do vinho, com incidência nas suas características sensoriais. Os vinhos perdem substâncias do aroma e ficam mais delgados.
- A manutenção de um vinho durante longos períodos a baixa temperatura aumenta os riscos de oxidação, já que, nessas condições, o oxigénio é mais solúvel.
- Parece, pois, justificar-se a opção dos produtores de vinhos de alta qualidade, os quais normalmente evitam os tratamentos de refrigeração e adoptam tratamentos alternativos, ou pura e simplesmente indicam em contra-rótulo que o vinho não foi sujeito a qualquer tratamento estabilizante.
- Por essas razões, é de crer que venhamos a assistir ao desenvolvimento dos métodos de inibição, como a utilização de manoproteínas (e a carboximetilcelulose (CMC) a partir do momento em que for autorizado o seu uso em Enologia), já que o ácido metatartárico tem as já apontadas limitações quanto ao tempo de protecção.