

ESTABILIZAÇÃO TARTÁRICA

CONTROLO E PROCESSOS

CONSTITUIÇÃO ÁCIDA DO VINHO

(ÁCIDO TARTÁRICO E ÁCIDO MÁLICO)

O teor de ácido tartárico de uvas varia muito pouco durante a maturação, enquanto isso o de ácido málico diminui ao longo da maturação.

A relação ácido málico/tartárico varia consideravelmente de acordo com a casta de uva e as condições de maturação.

CONSTITUIÇÃO MINERAL

(POTÁSSIO E CÁLCIO)

O potássio é um dos minerais raros translocados pela seiva através do floema. O aumento da concentração de potássio na uva está na relação direta da acumulação cinética de açúcar

A seiva do xilema transloca a maioria do cálcio na relação direta da quantidade de água transpirada pela planta. No entanto, a intensidade da transpiração fortemente diminui depois do pintor por causa das alterações na película da uva e da degeneração dos estomas. Por conseguinte, as concentrações de cálcio diminuem durante a maturação.

O teor de cálcio no vinho depende também das operações tecnológicas (colagens com bentonite, desacidificações, etc.) e do armazenamento em depósitos e cimento mal revestidos.

PRECIPITAÇÕES TARTÁRICAS

Na origem do fenómeno das precipitações tartáricas está a presença do ácido tartárico que ao pH do vinho, e na presença de catiões de K^+ e Ca^{2+} , está, principalmente, salificado nas seguintes cinco formas, de acordo com as suas duas balanças de dissociação:

- **Bitartarato de potássio (THK)**
- **Tartarato de potássio (T K₂)**
- **Tartarato neutro de cálcio (TCa)**
- **Tartarato duplo de cálcio e potássio**
- **Tartromalato de cálcio**

O processo de cristalização

O processo de cristalização do tartarato neutro de cálcio, T Ca, e do bicarbonato de potássio, THK, é semelhante a outros sais e envolve três fases distintas;

- **Fase de sobressaturação,**
- **Fase de nucleação**
- **Fase de crescimento**

FASE DE SOBRESSATURAÇÃO

Solubilidade do ácido tartárico ,do THK e T Ca em água a 20°C

Ácido tartárico (L(+)-C ₄ H ₆ O ₄)	Tartarato de Potássio (6 KHC ₄ H ₄ O ₆)	Tartarato neutro de cálcio (CaC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O)
4.9 g/	5.7 g/	0.53 g/l

O bitartarato de potássio é perfeitamente solúvel em água e relativamente insolúvel em álcool. Assim, **numa solução de álcool diluída a 10%vol. a 20°C, a sua solubilidade é de apenas 2,9 g/l.**

A concentração de potássio no vinho que é frequentemente maior que 780 mg/l, ou seja 3,76 g/l de bitartarato de potássio. Portanto, **a concentração do sal é maior do que a sua solubilidade.**

O ATRASO NA CRISTALIZAÇÃO DE UM SAL EM RELAÇÃO A SUA SOLUBILIZAÇÃO, QUE É PARCIALMENTE RESPONSÁVEL PARA O ESTADO SUPERSATURADO NA FORMA SUPERFUSÃO, É DEVIDO À FALTA DE ENERGIA.

FASE DE NUCLEAÇÃO

Consiste na formação de um pequeno cristal, conhecido como núcleo, numa fase líquida corresponde à criação de uma interface entre a fase sólida e fase líquida.

Existem dois tipos de nucleação:

A NUCLEAÇÃO PRIMÁRIA OU ESPONTÂNEA requer uma temperatura suficientemente baixa e um tempo de indução alargado, para dar origem ao aparecimento espontâneo de núcleos de cristalização.

A NUCLEAÇÃO SECUNDÁRIA OU INDUZIDA corresponde à formação de núcleos induzida pela presença de partículas de dimensão muito pequena no vinho.

FASE DE CRESCIMENTO

Formados núcleos estáveis, os cristais iniciam o seu crescimento pela ligação de iões de potássio e de bitartarato de potássio, THK, nos pontos ativos das superfícies dos núcleos de cristalização. Este crescimento pode ser dificultado pela ligação dos iões THK a proteínas e taninos.

FATORES CONDICIONANTES DA CRISTALIZAÇÃO

O aumento do **teor alcoólico** aumenta a insolubilidade do THK.

As **temperaturas baixas** induzem a uma cristalização mais rápida.

A **agitação do vinho** a baixa temperatura favorece a formação de núcleos de cristalização.

O **pH do vinho** favorece a formação de THK. Logo, todos os processos que provoquem uma desacidificação do vinho, com a "fermentação maloláctica", favorecem a sobressaturação e a posterior precipitação do bitartarato de potássio.

O impacto do **efeito dos "colóides protectores"** na estabilização do THK. Os "colóides protectores", incluem proteínas e taninos condensados, pectinas, gomas, e manoproteínas de leveduras, têm um enorme efeito inibidor da cristalização do THK.

TESTES DE AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TARTÁRICA

TESTE DO FRIGORÍFICO

A amostra é armazenada num frigorífico durante **4-6 dias a 0°C** e em seguida inspecionada a presença de cristais.

Outra alternativa será colocar a amostra no congelador (**-18°C**) durante **8 horas**. Nesta variante, o estado coloidal é alterado pela congelação, e a precipitação de bitartarato muito maior.

As vantagens deste teste são **que é simples e prático**, e não requer nenhum equipamento especial.

POR OUTRO LADO, É PRINCIPALMENTE DE NATUREZA QUALITATIVA E NÃO PROPORCIONA UMA INDICAÇÃO PRECISA DO GRAU DE INSTABILIDADE DO VINHO.

TESTE 'MINI-CONTACTO'

O teste de mini contato baseia-se na nucleação homogénea induzida, que é mais rápida do que nucleação primária.

São adicionados 4 ou 10 g/l de bitartarato de potássio numa amostra de vinho, e mantida a uma temperatura de 0°C durante 2 horas (medição do peso) ou 10 minutos (por condutividade), em constante agitação.

A avaliação pode ser feita por medição aumento de peso do tartarato recolhido, ou por medição da queda de condutividade.

As regras que regem a estabilidade são as seguintes:

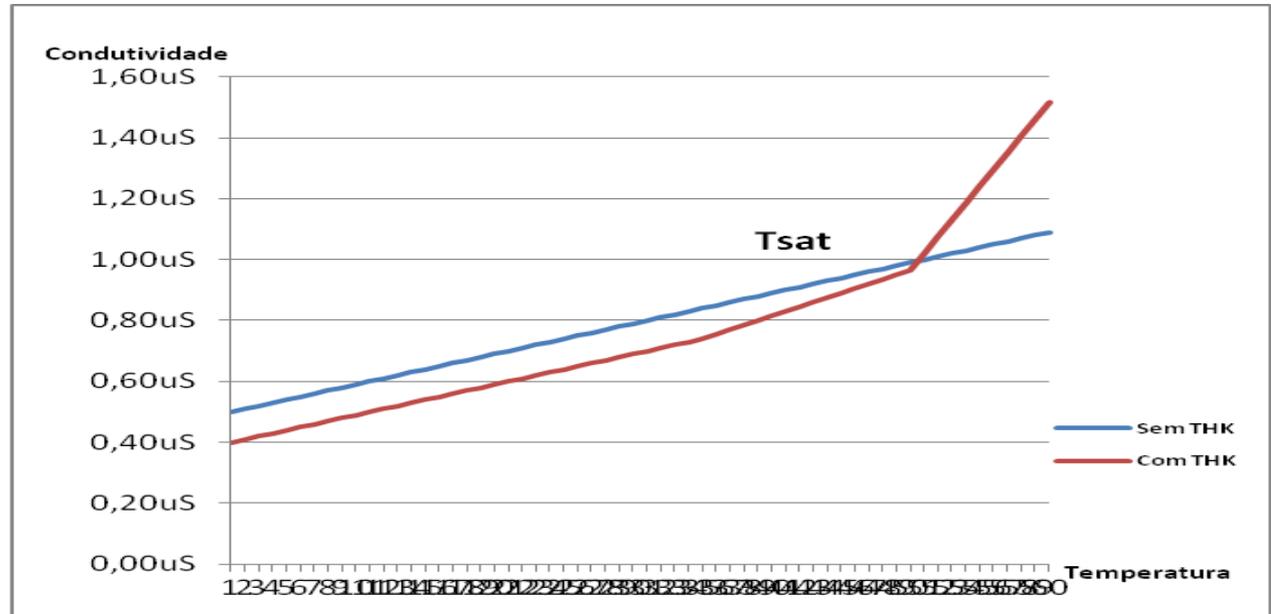
- **Queda até 5% da condutividade inicial o vinho é considerado estável.**
- **Se a queda da condutividade é superior a 5%, o vinho é considerado instável.**

Este teste define a estabilidade do vinho, a 0°C e no seu estado coloidal no momento do teste, mas não faz a previsão para uma reestruturação coloidal no vinho durante o envelhecimento.

Deve notar-se que os resultados do teste mini-contacto tendem a superestimar a estabilidade de um vinho.

TESTE DE WURDIG

A baixas temperaturas, quanto mais KTH um vinho for capaz de dissolver, menor é o grau supersaturação deste sal e, portanto, mais estável fica em termos de precipitação. Assim, a **Temperatura de Saturação (Tsat)** de um vinho é a temperatura mais baixa capaz de dissolver THK exógeno.



A temperatura de saturação, T_{sat} , de um vinho é determinada pela medição da condutividade elétrica em dois ensaios.

No primeiro, o vinho é arrefecido para uma temperatura de cerca de 0°C num banho termostático equipado com fontes de calor e de frio, e a temperatura aumentada até 20°C em incrementos de 0,5°C.

No segundo, o mesmo vinho é arrefecido a 0°C, e adicionados 4g/l de cristais de KTH, e a temperatura é aumentada mais uma vez para 20°C em incrementos de 0,5°C.

Com base em estudos estatísticos de vários centenas de vinhos, Wurdig estabeleceu a seguinte correlação linear:

$$TSAT = 20 - \frac{(\Delta L) 20^{\circ}C}{29,3}$$

Correlação linear entre a variação na condutividade de um vinho a 20°C, antes e após a adição de 4g/l de bitartarato de potássio (ΔL)20°C e da temperatura de saturação só foi verificada para os vinhos onde a temperatura de solubilização de KTH é entre 7 e 20°C, geralmente vinhos brancos.

Para os vinhos rosé e tintos a temperatura de saturação é superior. Assim, as amostras são aquecidas para 30°C. Os cristais de KTH são adicionados e é medido o aumento de condutividade a esta temperatura.

$$TSAT = 29.91 - \frac{(\Delta L)30^{\circ}C}{58,3}$$

Quanto mais elevada for a Tsat, mais sobressaturado está o vinho, logo maior é o risco de cristalização devido a uma diminuição de temperatura. Pelo contrário, quanto menor for a Tsat, menos sobressaturado está o vinho, maior a sua estabilidade tartárica.

A fim de definir uma regra fiável ao longo do tempo, ou seja, independente da reorganização coloidal do vinho branco durante o envelhecimento, utiliza-se a seguinte equação:

$$\mathbf{TCS = TSAT - 15^{\circ}\text{C}}$$

Note-se que esta equação ignora totalmente o papel dos colóides protectores, e é válido para um vinho com um álcool teor de 11%vol.. Para os vinhos brancos, com um teor de álcool superior a 12,5%vol., ou destinados a espumantes, a equação é a seguinte:

$$\mathbf{TCS = TSAT - 12^{\circ}\text{C}}$$

Considera-se que os vinhos brancos estarem estáveis se a T_{sat} for inferior a 12,5°C.

No caso de vinhos tintos, é possível de ser menos exigente, devido à presença de polifenóis, a equação é a seguinte:

$$\mathbf{T_{sat} < (10,81 + 0,297 IPT)^{\circ}\text{C}}$$

Aplicando esta fórmula a um vinho tinto com IPT=60, este estará instável se T_{sat} for superior a 28,6°C. Um vinho tinto com IPT=40, encontra-se estável, se T_{sat} inferior a 22,7°C.

CÁLCULO DO GRAU DE INSTABILIDADE TARTÁRICA (GIT)

Este teste foi desenvolvido para determinação do grau de instabilidade tartárica de um vinho a ser estabilizado por eletrodiálise.

Filtra-se uma amostra de vinho com membrana de 0.65µm, e coloca-se em agitação a -4°C, durante 4 horas adicionado com 4g/l de bicarbonato de potássio de granulometria controlada.

Monitoriza-se a condutividade desde a inicial (Ci) até à final (Cf), no final das quatro horas. A cinética da diminuição da condutividade é modelizada matematicamente para extrapolar para a condutividade num tempo infinito (Cf(inf)), assim é possível calcular o **Grau de Instabilidade Tartárica (GIT)**:

$$\text{GIT}(\%) = \frac{C_i - C_f(\text{inf})}{C_i} \times 100$$

- Se **GIT < 5%**, o vinho é considerado estável;
- Se **5% < GIT < 10%**, o vinho é considerado ligeiramente instável e a decisão de tratar é puramente económica;
- Se **GIT > 10%**, o vinho é considerado instável;

O grau de desionização a aplicar no tratamento é igual ao GIT.

TRATAMENTOS DE ESTABILIZAÇÃO TARTÁRICA

A estabilização pelo frio nem sempre é totalmente eficaz, e para assegurar uma estabilidade completa podem ser utilizados os seguintes **tratamentos adicionais por inibição da cristalização** com a adição ao vinho de:

- Ácido metatartárico,
- Manoproteínas,
- Carboximetilcelulose.

Outra alternativa resulta da **diminuição do teor de potássio, e consequente diminuição do estado de sobressaturação do vinho**, utilizando técnicas de:

- Eletrodialise,
- Resinas catiónicas.

PROCESSOS DE ESTABILIZAÇÃO PELO FRIO

Existem vários processos de estabilização que utilizam temperaturas negativas para provocar a precipitação do tartarato e sua posterior separação, restando o vinho tartaricamente estável. Existem três procedimentos principais:

- **ESTABILIZAÇÃO LENTA, SEM SEMENTEIRA DE CRISTAIS DE THK;**
- **ESTABILIZAÇÃO RÁPIDA, COM SEMENTEIRA DE CRISTAIS DE THK EM CONTACTO ESTÁTICO;**
- **ESTABILIZAÇÃO RÁPIDA, COM SEMENTEIRA DE CRISTAIS DE THK EM CONTACTO DINÂMICO**

Em qualquer um destes processos estão sempre envolvidas **três etapas sequenciais**:

1. Arrefecimento do vinho a uma temperatura próxima do seu ponto de congelamento. Esta temperatura é dada pela seguinte formula:

$$\text{TEMPERATURA DE CONGELAÇÃO} = \frac{- (\% \text{vol. do vinho})}{2} + 1$$

2. Mantendo-o à mesma temperatura durante o tempo de contacto, vários dias no processo estático, alguns minutos no processo dinâmico;

3. Filtração final do vinho a baixas temperaturas para separação dos cristais de bitartarato formados.

ESTABILIZAÇÃO LENTA, SEM SEMENTEIRA DE CRISTAIS DE THK

Este processo consiste no arrefecimento e armazenamento do vinho a uma temperatura próxima do ponto de congelação. Esta induz a nucleação primária, com o aparecimento de núcleos de bitartarato endógeno.

Este processo é bastante lento, sendo necessárias duas a três semanas, para se obter uma completa estabilização tartárica.

A manutenção do vinho a temperatura baixa durante muito tempo tem o perigo de provocar uma grande dissolução de oxigénio (cerca 11 mg/l, a 0°C e 8 mg/l em 15°C), com a posterior oxidação do vinho.

Para a execução deste método é necessário um permutador de frio com expansão directa suficientemente potente para arrefecer o vinho a uma temperatura negativa e depósitos isotérmicos, ou uma camara frigorífica com depósitos no seu interior.

ESTABILIZAÇÃO RÁPIDA, COM SEMENTEIRA DE CRISTAIS DE THK EM CONTACTO ESTÁTICO (MÉTODO DE CONTACTO).

Este processo consiste no arrefecimento e armazenamento do vinho a uma temperatura próxima de 0°C, com uma adição de 4g/hl de pequenos cristais de THK.

Estes cristais funcionam como núcleos de cristalização, ultrapassando deste modo a fase de indução.

A utilização de cristais de tartarato neutro de cálcio, TCa, em vez de bicarbonato de potássio, THK, permite estabilizar simultaneamente para o THK e o TCa. Enquanto os cristais de THK só permitem a estabilização do THK.

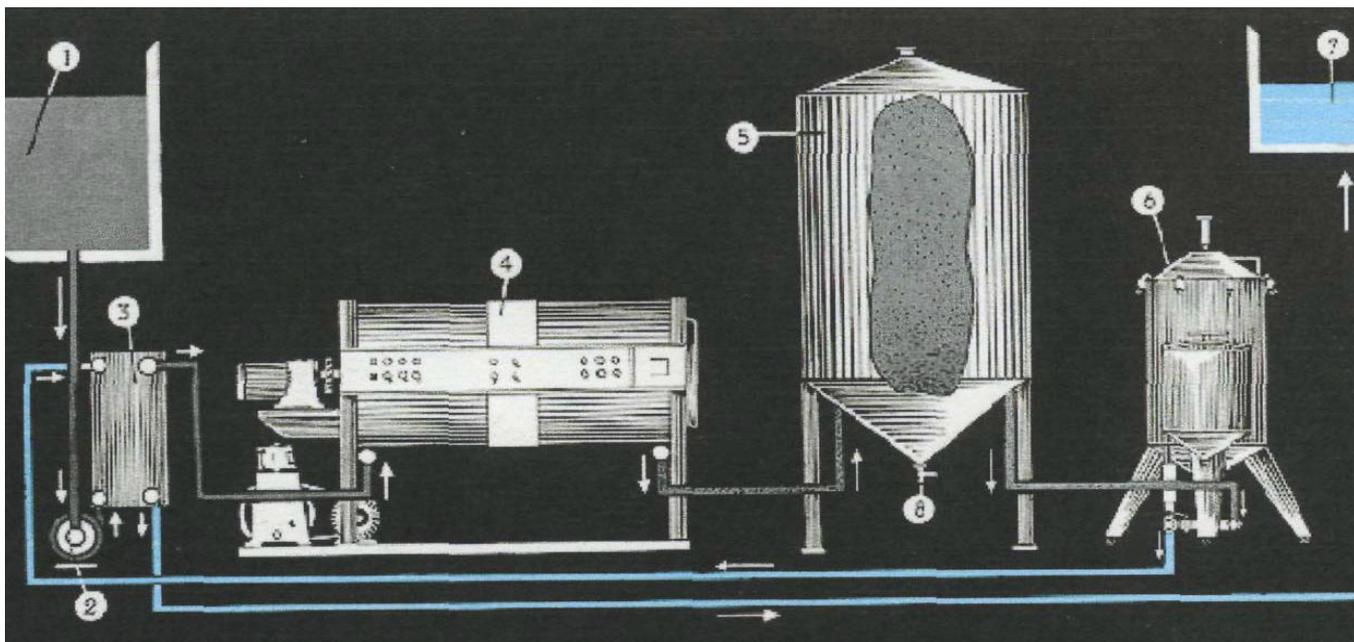
O método de contacto é mais rápido que a estabilização lenta, sem sementeira de cristais de THK, mas requer a utilização de cristais de sementeira, que podem ser reutilizados 2 a 3 vezes nos tintos e 6 a 10 vezes nos brancos, numa dose bastante elevada, que aumenta o custo do processo.

ESTABILIZAÇÃO RÁPIDA, COM SEMENTEIRA DE CRISTAIS DE THK EM CONTACTO DINÂMICO

Este processo consiste no arrefecimento rápido do vinho a uma temperatura próxima do ponto de congelação, com uma adição de 4g/hl de pequenos cristais de THK.

Depois de arrefecido, o vinho é enviado para um tanque de cristalização isolado onde, devido ao estado de sobressaturação e à turbulência, se dá a rápida cristalização do THK.

Depois o vinho é rapidamente filtrado, para evitar a posterior dissolução do THK. Em certos sistemas, antes da filtração existem hidrociclones que permitem recuperar os cristais de THK e voltar a introduzi-los no sistema.



ÁCIDO METATARTÁRICO

Ácido metatartárico é atualmente o produto mais utilizado para este fim.

O ácido metatartárico pode ser utilizado até uma dose máxima de 10 g/hl para evitar a precipitação do bitartarato e do tartarato neutro de cálcio.

O ácido metatartárico actua por oposição ao crescimento dos núcleos de cristalização. As grandes moléculas de ácido metatartárico não cristalizável bloqueiam o processo de construção do cristal tartarato, impedindo o crescimento de cristais.

O facto das soluções de ácido metatartárico serem instáveis tem um impacto importante sobre a sua utilização em estabilização dependendo da temperatura:

- Vários anos a 0°C
- Mais de dois anos em 10-12°C
- Um ano a ano e meio a temperaturas entre 10°C no Inverno e 18°C no Verão
- Três meses a 20°C
- Um mês a 25°C
- Uma semana a 30°C
- Poucas horas entre 35 e 40°C

MANOPROTEÍNAS DE LEVEDURAS

A prática tradicional de vinificação de vinhos brancos em barrica com a presença das borras de levedura durante vários meses, confere-lhes um elevado nível de estabilidade tartárica.

O efeito inibidor das cristalizações tartáricas pelas manoproteínas está relacionado com as GPI (glicosil-fosfatidilinositol), altamente glicosiladas, com um molecular médio peso de aproximadamente 40 kDa.

Existem já algumas preparações industriais purificadas, cuja utilização em vinhos brancos obedece a ensaio laboratorial para cálculo das doses a utilizar, oscilando normalmente entre as 15 e as 25 g/hl. No entanto, em certos vinhos, quantidades superiores à dose recomendada reduzem, aparentemente, o efeito estabilizante.

Comparando o seu efeito temporal com o do ácido metatartárico; as manoproteínas são mais estáveis e têm um efeito de proteção tartárica duradouro, enquanto o ácido metatartárico é hidrolisado no vinho, e perde a sua eficácia, acrescentando mais ainda ácido tartárico, que pode facilitar ainda mais a cristalização do THK.

A utilização de manoproteínas é um tratamento limitado aos vinhos brancos, em vinhos tintos estas podem reagir com os taninos e precipitar.

CARBOXIMETILCELULOSE (CMC)

A Carboximetilcelulose (CMC) é um polissacarídeo, cuja estrutura lhe confere características de "coloide protetor", tal como o ácido metatartárico e as manoproteínas

Doses de 2 g/hl são frequentemente ineficazes, mas têm sido obtidos bons resultados, em vinhos supersaturados em THK, com doses inferiores a 4 g/hl

Apresentam uma boa resistência às temperaturas elevadas e ao pH ácido, mantendo o seu efeito estabilizador, mesmo após um aquecimento prolongado a 55-60°C.

A eficácia da CMC deve-se à sua propriedade de reduzir significativamente a taxa de crescimento de cristais e modifica a forma de cristais de bitartarato de potássio.

A utilização nos vinhos base de espumante origina mais estabilidade e maior persistência das bolhas.

A CMC interage com as frações de compostos fenólicos, dos vinhos tintos formando agregados intermoleculares através de interações físico-químicas, aumentando a turvação destes e reduzindo o efeito inibidor e o desempenho da CMC.

PERMUTADORES DE IÕES

As reações de troca iônica são realizadas com resinas insolúveis de polímeros, ativadas com vários grupos funcionais.

A taxa de permuta de iões depende do tipo de resina: tamanho do grão, porosidade e distensibilidade. Uma resina geralmente tem uma afinidade específica para cada um dos diferentes iões.

No caso de catiões, as leis de afinidade indicam:

1. A facilidade de troca **aumenta com a valência** ($K^+ < Ca^{2+} < Al^{3+}$) do permutador de iões.
2. Se dois iões têm a mesma valência, a facilidade de troca **aumenta com o número atômico**. *O potássio é fixado de preferencialmente ao sódio e o cálcio de preferencialmente ao magnésio.*
3. No caso de metais pesados, presentes no vinho sob a forma de complexos, a capacidade de fixação **depende da estabilidade** (constante de dissociação) do novo complexo formado pelo metal pesado e o permutador.

A utilização das resinas catiónicas para estabilização tartárica, baseia-se na capacidade destas, de captar Ca^{2+} e K^{+} substituindo-os por Na^{+} ou H^{+} . Deste modo, diminui-se o estado de sobressaturação do THK e do TCa, permitindo a sua solubilidade e, evita-se a sua posterior cristalização e precipitação no vinho.

As resinas podem ser imersas diretamente no vinho, ou preferencialmente por passagem (por infiltração) em coluna.

As resinas de sódio e magnésio podem ser utilizadas para remover K^{+} e prevenir as precipitações tartáricas, sem alterar muito o pH.

A utilização das resinas em ciclo hidrogénio, podem ser úteis para vinhos com baixa acidez total e pH alto.

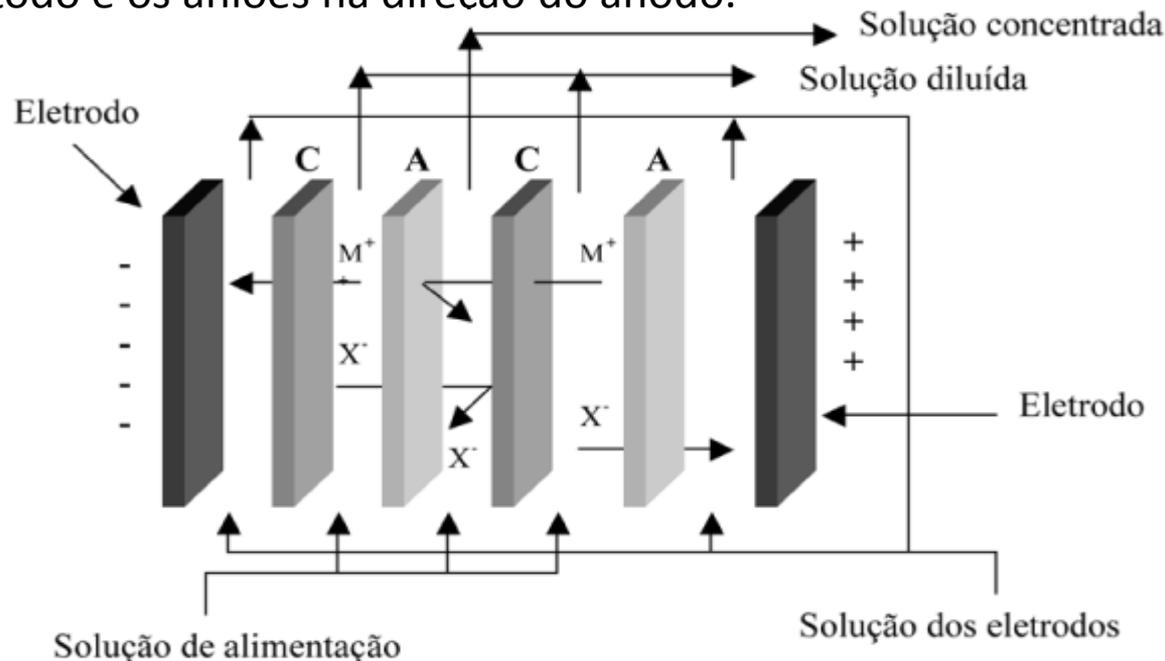
Na prática, a diminuição do pH está limitada a apenas uma fração do vinho, onde é aplicado o tratamento. Aconselha-se que a proporção do volume total a ser tratada deve ser determinada pelo cálculo do grau de instabilidade tartárica (GIT).

ELETRODIÁLISE

A eletrodiálise é um método para separação de iões utilizando membranas seletivas que são permeáveis aos iões de acordo com suas cargas. Um campo elétrico move os iões num sentido ou noutro. É assim possível extrair uma grande quantidade de iões da solução.

Uma célula de eletrodiálise simples consiste em dois compartimentos separados por membranas alternadas aniónicas e catiónicas.

A diferença de potencial nos terminais de eléctrodos faz com que os catiões migrem na direcção do cátodo e os aniões na direcção do ânodo.



Critérios de desempenho da membrana:

- Uma redução máxima no teor alcoólico de 0,1% vol.
- Uma redução de pH não superior a 0,25 unidades de pH.
- Uma redução máxima de acidez volátil de 0,11 g/l (expresso em ac. Acético)
- **Ele não deve afectar os componentes não-iônicos do vinho, em particular, polifenóis e os polissacarídeos.**
- As membranas devem ser conservadas e higienizadas com substâncias autorizadas para utilização na preparação de alimentos.
- As membranas devem estar marcadas para permitir a verificação da alternância na pilha.
- O mecanismo de comando e controle deve ser ter em conta a instabilidade particular de cada vinho, de modo a eliminar apenas a fração sobressaturada do THK e do Tca.

O CONTROLO DO PROCESSO É EFETUADO ATRAVÉS DO GRAU DE INSTABILIDADE TARTÁRICA (GIT). O GRAU DE DESIONIZAÇÃO A APLICAR AO VINHO É IGUAL VALOR GIT.

CUSTO ESTIMADO DA ESTABILIZAÇÃO

Processo	Custo por HI
Estabilização pelo frio	1,00 €
Acido Metatartárico	0,10 €
Caboximetilcelulose	0,06 €
Manoproteínas	5,00 €
Resinas Catiónicas	0,02 €
Eletrodiálise (prestação de serviços)	4,00 €

OBRIGADO PELA VOSSA ATENÇÃO