

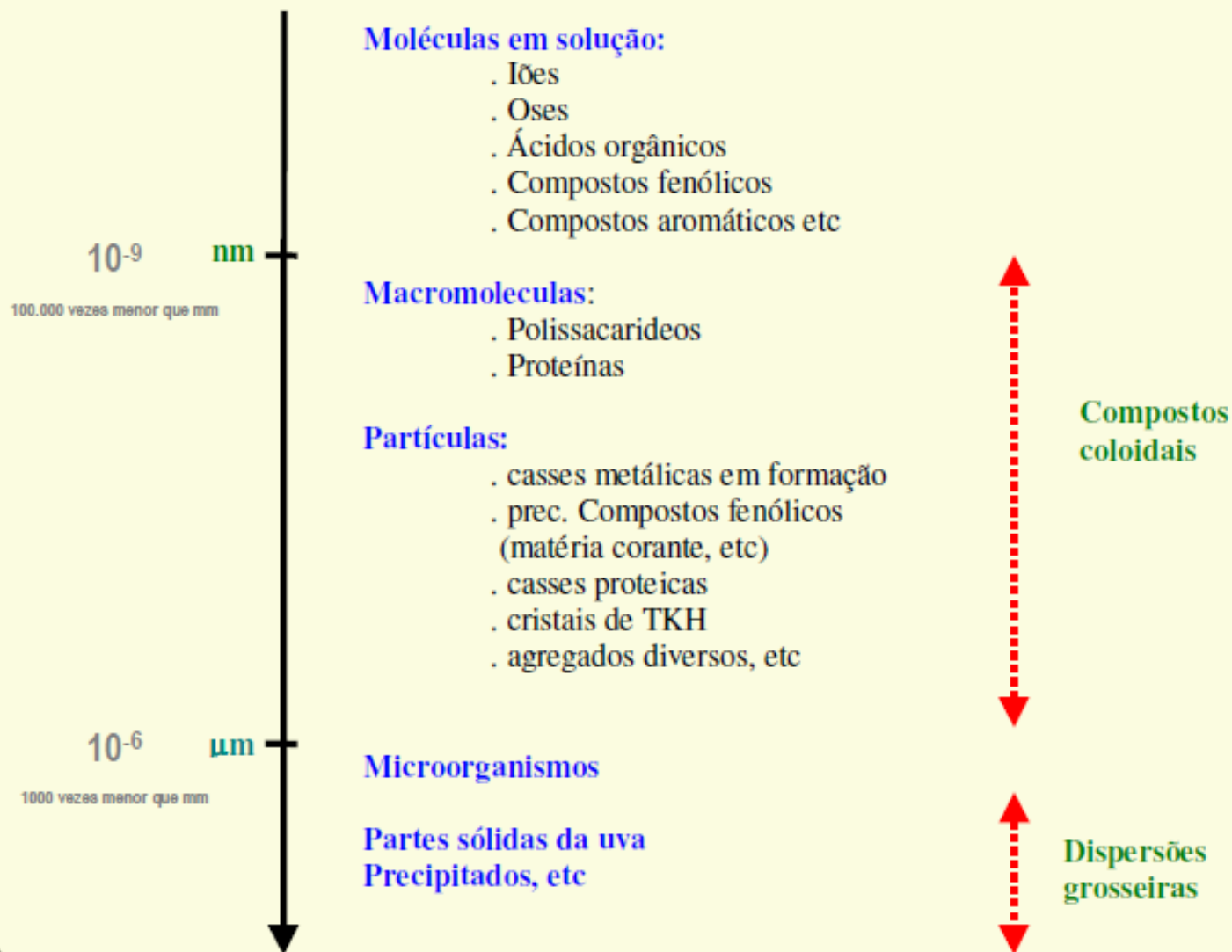


ESTABILIDADE DE VINHOS



Vinícius Caliarí

Estados físico-químicos das partículas



Limpidez (NTU)

	Branco	Rosé	Tinto
Brilhante	< 1.0	< 1.2	< 2.0
Turvo	> 4.4	> 4.8	> 8.0

Tipos de dispersões coloidais:

Micelas – agregados de moléculas simples cuja coesão se deve a ligações físicas de fraca energia – Van der Waals. A estabilidade deve-se à presença de carga sobre as partículas, que assegura a repulsão entre elas. Podem adsorver à sua superfície outras substâncias em solução.

Hidrófobos

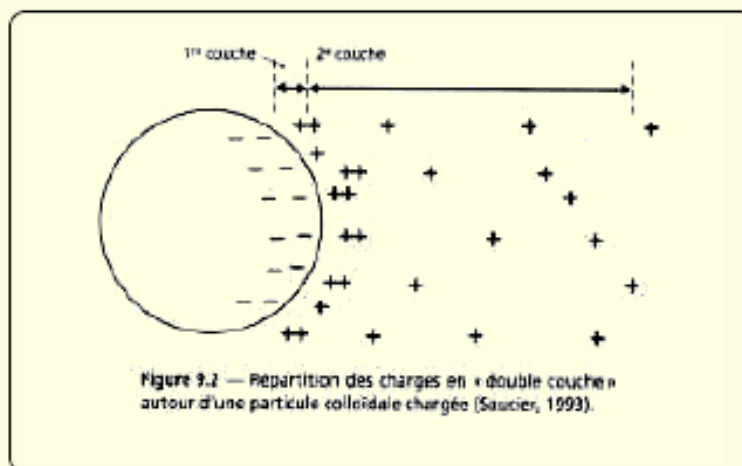
Instáveis - Ex: compostos fenólicos condensados; fosfato férrico; sulfureto de cobre

Macromoléculas – Partículas maiores que as micelas. Normalmente não associadas. Intervêm ligações químicas covalentes. **Hidrófilos**

Dupla estabilidade- Ex: proteínas e polissacáridos.

Estabilidade e floculação dos coloides

- **movimento browniano** – factor de estabilidade e instabilidade;
- **interacção de London-Van der Waals** - Interações bipolares entre átomos que promovem a floculação (forças de atracção). Directamente proporcional ao diâmetro da partícula e inversamente proporcional à distância entre partículas. não depende do meio;
- **interacção electrostática** – devido á presença de carga à superfície da partícula (força repulsiva); dependem do meio e das partículas;



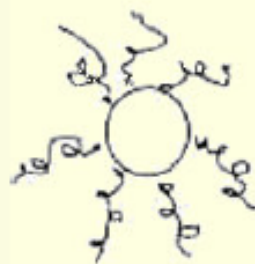
- **concentração em sais** - elevada - potencia as forças de Van der Waals em relação às interações electrostáticas (e vice versa);
- **teoria DLVO** – interacção entre forças de London-van der Waals e electrostáticas ;
- **coloides macromoleculares** – coloides protectores.

Floculação mútua - As forças electrostáticas mantêm a separação entre os coloides com a mesma carga. Entre coloides com carga oposta pode resultar a precipitação por floculação mútua, ou recíproca. Mesmo que esta precipitação não seja espontânea o sistema adquire grande sensibilidade à acção precipitante dos electrólitos.

Coloides protectores - um coloide macromolecular (polissacárido) em presença de um coloide instável produz a estabilidade de ambos.

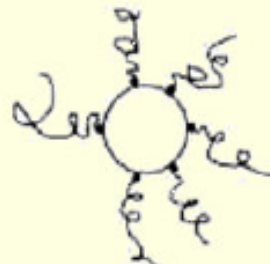
Duas condições:

- capacidade de adsorção;
- capacidade de distribuição.



a

Em sequência



b

Ligados

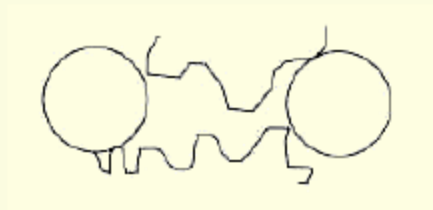


c

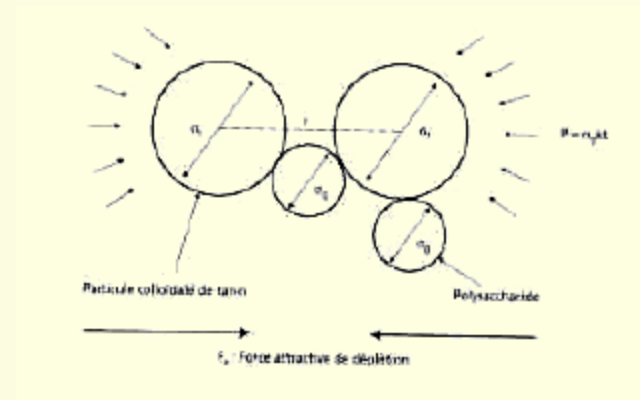
Lineares

A estabilidade é assegurada desde que exista concentração suficiente:

- insuficiente - não existe oposição à floculação;



- superior - pode existir floculação - a pressão osmótica tende a aproximar as partículas (ex: matéria corante coloidal em vinhos ricos em polissacáridos).



A carga eléctrica tem uma importância secundária

**Casas e
outros acidentes**

Origem do Fe:

- casta
- solo (facilitado pela existência de ácido fosfórico)
- contacto com cimento e ferro
- enriquecimento durante a vindima



Descrição da Casse Férrica

A precipitação insolúvel do Ferro → média 12 - 25 mg/l de ferro total no vinho.

O Fe ao reagir com:

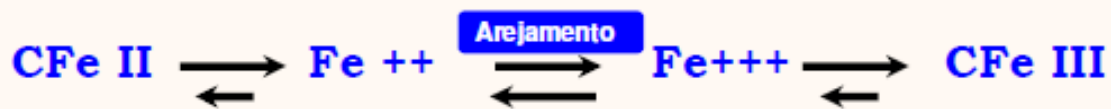
- Fosfatos ⇒ Casse fosfato férrica ou Casse branca (V. brancos)
- Taninos ⇒ Casse azul
- M.corante ⇒ Casse negra

Factores que a influenciam:

- teor de ferro no vinho;
- ausência de oxigénio - esta casse tem tendência a desaparecer ao abrigo do ar;
- luminosidade - acelera os fenómenos de redução;
- temperatura - baixa: favorece a casse; alta: favorece o seu desaparecimento;
- acidez.

Mecanismo da casse férrica

O Fe bivalente (Fe II) é solúvel. O Fe trivalente (Fe III) forma precipitados insolúveis.



Quando o vinho é arejado (oxidação) o Fe III fica, em parte, na forma de sais complexos estáveis (exemplo - Ferritartarato de potássio - $(\text{FeC}_4\text{O}_6\text{H}_2)\text{K}$) e somente uma pequena fracção na forma de ião Fe^{+++} .

O Fe II pode encontra-se também no estado complexado (menos estáveis que os anteriores).

A fracção de Fe^{+++} formada combina-se com:

- ácidos orgânicos - vinho límpido
- ião fosfórico, PO_4^- , originando fosfato férrico, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, que inicialmente está na forma coloidal límpida. Floclula por intervenção de proteínas e Ca^{++} e K^+ .
- compostos fenólicos (tanino e antocianas)

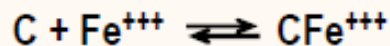
O ácido fosfórico encontra-se no vinho na forma de $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$, (por simplificação vamos supor que o principal constituinte da turvação é o FePO_4 - fosfato neutro de ferro (parece excluída a sua formação)).

A turvação dá-se quando o produto das concentrações dos iões atinge o produto de solubilidade:
 $[\text{PO}_4^{--}] [\text{Fe}^{+++}] = P_s$ - muito baixo

O Fe III formado origina complexos solúveis ou insolúveis dependendo de:

- condições arejamento do meio;
- ácido fosfórico;
- existência de complexantes do Fe.

Estabilidade dos complexos do Fe:



$$\frac{[C][Fe^{+++}]}{[CFe^{+++}]} = K$$

Quanto mais próximo de zero for o valor de K mais estável será o complexo.

Outros factores:

- Os complexos formados com os ácidos dependem em grande parte da sua natureza. É conhecido o caso do ácido cítrico.
- pH - para valores de pH compreendidos entre 2.8 - 3.6 existe perigo de casse, com um óptimo de insolubilização a pH 3.3. Estes valores variam de vinho para vinho e no mesmo vinho com a temperatura.
- cobre - funciona como catalisador da oxidação do Fe II em Fe III

Teste de estabilidade

- Oxigenar uma amostra de vinho em recipiente de vidro branco (com oxigénio puro, ar comprimido ou agitação enérgica durante 30 seg.). Deixar repousar, rolhado.

À temperatura ambiente, os vinhos cassantes turvam passado 48 horas. Se o vinho se mantiver límpido durante uma semana considera-se que o risco é reduzido.

- Determinação do teor em ferro no vinho.



Identificação da casse férrica

- Os precipitados férricos são solúveis em HCl diluído, 1:2 (V/V) (mais rapidamente a quente).

- Teste específico - Hidrossulfito de sódio - por agitação, reduz o meio e solubiliza o precipitado.

- Produção de coloração vermelha pela adição de HCl diluído (1:2 (V/V)) e de sulfocianeto de potássio, ao depósito centrifugado e lavado.

Tratamento

Reduzem o teor de ferro

- Sais do ácido fítico

Arejamento 3 - 4 dias antes do tratamento. Determinação da dose de fitato de cálcio a usar. Colagem proteica e filtração após 4 dias de contacto.

1 mg de Fe é precipitado por 5 mg de fitato de cálcio.

- Hexametáfosfato de sódio

Arejamento antes do tratamento. O hexametáfosfato férrico formado é insolúvel. A duração da precipitação é de 4 dias.

Não autorizado.

Dose: 15 - 25 g/hl

- Ferrocianeto de potássio

O ferrocianeto férrico é extremamente insolúvel. Elimina o ferro e o cobre. Necessita de ensaio prévio. Colagem proteica obrigatória e filtração.

Dose: 1 mg de Fe é eliminado por 6 - 9 mg de ferrocianeto de potássio.

Não autorizado (ver legislação)

- Resinas de troca iónica - Não autorizado

- Carvões

Certos carvões animais têm a capacidade de fixar ferro devido à sua riqueza em fosfatos ou funcionando por troca iónica.

- Caseína

Não é usada com este fim, mas sendo uma proteína rica em fósforo, tem interesse pela eliminação parcial do ferro em vinhos brancos.

Tratamento anti-oxidante

- Ácido ascórbico

Tem um elevado poder redutor. A sua característica protectora reside na rapidez com que se oxida em relação a outros constituintes. A sua protecção é momentânea e pouco duradoura. O seu produto de oxidação - ác. hidroascórbico - degrada-se rapidamente, não sendo uma reacção inteiramente reversível. É possível a formação de água oxigenada (H_2O_2), por esta razão deve ser utilizado com teores elevados de anidrido sulfuroso livre (20-30 mg/l).

Dose: 5 - 10 g/hl

Tratamento

Tratamento complexante

- Ácido cítrico

Origina com o ferro um sal completamente solúvel

Dose: 50 g/hl

- Polifosfatos (tripolifosfato de sódio)

Origina com o ferro complexos estáveis mesmo a pH muito baixo.

Não autorizado.

Dose: 10 - 30 g/hl

- E.D.T.A (ácido etileno-diamina-tetracético)

A adição do sal sódico deste ácido origina complexos estáveis.

Dose: 10 - 20 g/hl

Não é autorizado

Tratamentos protectores

- Goma arábica

A goma arábica é um coloide estável que se opõe à floculação de coloides instáveis, como é o caso dos coloides férricos. Não é suficiente para evitar a casse férrica, mas apresenta boa eficácia em associação com o ácido cítrico.

Dose: 10 - 20 g/hl

Descrição da Casse Cúprica

A casse cúprica produz-se em determinados **vinhos brancos**, sulfitados, com teor de **cobre elevado**, mantidos ao **abrigo do ar** e **expostos à luz**. O depósito que se forma, após turvação, é de **cor castanho- avermelhado**.

O precipitado é de constituição complexa e não totalmente esclarecida: estão presentes complexos cobre-proteína, sulfureto de cobre coloidal, cobre coloidal, sulfito de cobre, acompanhado por vezes de um agregado coloidal tanino-proteína

A turvação depende:

- teor de cobre

< 0,2 mg/l, não se forma turvação

≥ 0,5 - 0.6 mg/l é possível a formação de turvação

≥ 1,2 mg/l existe formação de turvação e precipitado

- **anidrido sulfuroso**: formação de ambiente redutor

- **ausência de oxigénio**

- **luz solar** - acelera os fenómenos de redução

- **temperatura** - aumento da temperatura favorece a casse cúprica

- proteínas - **a sua presença favorece a floculação da turvação**



Mecanismo da Casse Cúprica (2 etapas)

1ª hipótese

1ª



Redução dos íons cúpricos



Redução do Anidrido Sulfuroso



Formação do Sulfureto de cobre

2ª

Floculação do SCu pelo efeito de electrólitos e proteínas com formação de turvação e depósito

2ª hipótese

1ª

A redução do Cu^{++} vai até ao estado de Cu metálico precipitando uma fracção na forma de cobre coloidal e outra parte reduz o SO_2 a SH_2 , formando-se por último SCu

2ª

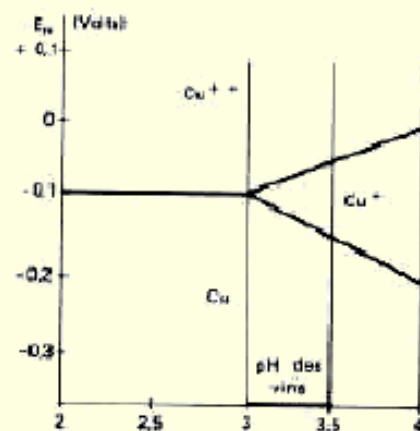
Floculação e sedimentação por meio de proteínas

A fonte do ião sulfureto também pode ser proteica (cisteína):



Produção de grupos SH capazes de se combinar com o cobre
As proteínas têm também a capacidade de formar coloides.

Potencial $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^+ \rightarrow 0.18$ volt
Semelhante ao potencial limite de vinhos ao abrigo do ar



Teste de estabilidade

- Coloca-se o vinho a observar numa garrafa de vidro branco. Rolha-se. Mantém-se a garrafa deitada e exposta à luz solar indirecta. Se se mantiver límpido durante uma semana o risco de casse é reduzido.

Este teste pode realizar-se com recurso à exposição da garrafa à radiação U.V. durante 24 horas.

- Outro teste consiste em colocar a garrafa numa estufa a 30° C, durante 3 - 4 semanas. Se o vinho se mantiver límpido é reduzido o risco de casse.

- Determinação do teor em cobre no vinho



Identificação da casse cúprica

Actua-se directamente sobre o depósito ou centrifuga-se no caso de turvações pouco intensas:

- Os precipitados cúpricos são solúveis em HCl diluído, 1:2 (V/V), mais rapidamente a quente.
- Teste característico - solubilidade do precipitado por exposição ao ar, durante 24 - 48 horas.

Tratamento

Tratamentos que reduzem o teor em cobre

- Monossulfureto de sódio

Forma num vinho não arejado, um derivado sulfídrico de cobre coloidal que se pode eliminar por colagem

Dose: em média 2 g/hl . **Não autorizado**

- Ferrocianeto de potássio

O ferrocianeto de cobre é extremamente insolúvel e precipita integralmente com o ferrocianeto férrico. Necessita de ensaios prévios. **Não autorizado (ver legislação)**

- Ácido rubeânico

O rubeanato de cobre formado é um sal corado muito insolúvel. A precipitação dura 4 dias. Deve efectuar-se colagem e filtração.

Dose: relação 2:1, ou seja, 1 mg de cobre é precipitado por 2 mg de ác. rubeânico. **Não autorizado**

- Resinas de troca iónica - Não autorizado

- Aquecimento

Consiste em aquecer a 75 - 80° C, durante cerca de 1 hora, elimina o cobre e as proteínas.

Intervém também no sentido da formação de coloides protectores.

O vinho deve arrefecer ao abrigo do ar, seguir-se uma colagem e filtração. Pouco interessante.

Tratamentos que bloqueiam a floculação

- Bentonite

Funciona pela eliminação das proteínas que são necessárias para a floculação do coloide.

Dose: 50 - 100 g/hl

- Goma arábica

É um coloide protector que bloqueia a floculação do coloide cúprico. Tem resultados interessantes para vinhos com teores de cobre inferiores a 1.5 mg/l

Dose: 5 - 20 g/hl

Descrição da Casse Proteica

A concentração de proteínas depende:

- casta
- riqueza azotada do solo
- grau de maturação - o teor em proteínas termosensíveis do mosto aumenta com a maturação
- processo tecnológico - prensagem / maceração pelicular / sulfitagem / esmagamento

A fermentação alcoólica é responsável pela diminuição do teor em proteínas do vinho. Outra fracção importante precipita por intermédio do tanino. Nos vinhos brancos jovens pode existir um teor mais ou menos importante de proteínas.

As proteínas do mosto têm termosensibilidade diferente. As proteínas termosensíveis existem em teor mais ou menos constante durante a fermentação - não são assimiladas pelas leveduras e são resistentes às proteases.

Os péptidos provenientes da autólise das leveduras são termoestáveis.

Factores que influenciam a insolubilização das proteínas:

- **temperatura** - (calor / frio) - caso de vinhos engarrafados conservados a temperaturas elevadas;
- **tanino** - enriquecimento em tanino da rolha;
- **álcool**.

Teste de estabilidade

- Colocar uma amostra de vinho em **banho de água a 80° C**, durante **30 minutos**. Se o vinho se mantiver **límpido**, **após 24 horas**, não existe risco de casse.
- Adiciona-se ao vinho em observação **500 mg/dm³** de tanino. Se o vinho se mantiver límpido, não existe risco de casse.

Identificação da casse proteica

Identifica-se a casse proteica pela insolubilidade do depósito em suspensão em ácido clorídrico 1:2 (V/V) e pela solubilidade a quente (80° C).

Tratamento

Tratamentos precipitantes

- Aquecimento a 70-80 ° C durante 15-30 min.
- Frio durante um tempo prolongado.
- Adição de tanino em dose de 10 - 50 g/hl
- Filtração tangencial

Tratamento hidrolisante

- Enzimas proteolíticas

Tratamentos adsorventes

- **Bentonite**

A eficácia é tanto maior quanto maior for a acidez e menor o teor em tanino.

Dose: 50 - 100 g/hl (quanto maior o valor do pH, maior deverá ser a dose);

- **Sflica gel** - (30%) - 20 a 50 ml/hl

- Os tratamentos com substâncias de carga eléctrica negativa podem eliminar total ou parcialmente, as proteínas.

As manoproteínas conferem estabilização tartárica e proteica aos vinhos

Descrição da precipitação de matéria corante

Vinhos novos

Turvação quando refrigerados a temperaturas próximo dos 0° C.

A turvação ou depósito formado depende:

- tipo de vinho;
- temperatura de conservação do vinho – maior quanto menor a temperatura.

Todos os vinhos possuem esta característica. A quantidade de matéria corante coloidal depende:

- estado sanitário da uva (*B. Cinerea*)
- temperatura (termovinificação)
- operações mecânicas - Extrações brutais enriquecem o meio em coloides mais ou menos instáveis que servem de suporte à matéria corante

As precipitações tartáricas são normalmente acompanhadas de precipitações de matéria corante.

Precipitado de matéria corante:

- independente do teor de oxigênio.
- Não contém ferro e o cálcio não intervém.
- Origina uma diminuição da intensidade corante (10-20%), mas não altera a tonalidade.
- A acidez elevada favorece esta precipitação.
- O sulfuroso dificulta a precipitação da matéria corante.

Vinhos velhos

Durante a evolução do vinho ocorrem reacções de polimerização entre taninos e antocianas formando micelas hidrófobas, que tendem a precipitar.

Depositam-se sobre a forma de placas no vidro da garrafa. São de natureza diferente da matéria corante coloidal.

Mecanismo da turvação

A turvação coloidal é constituída por sais tartáricos, antocianas, taninos e polissacáridos.

A passagem ao estado coloidal, depende: temperatura, acção enzimática e acidez

Teste rápido de estabilidade

Formação de precipitado, ao submeter a amostra a temperaturas de 0-4° C, d^{te} um dia.

Identificação do precipitado

Por observação microscópica, pela solubilidade do precipitado a quente (cerca de 40° C) e em álcool (50% V/V).

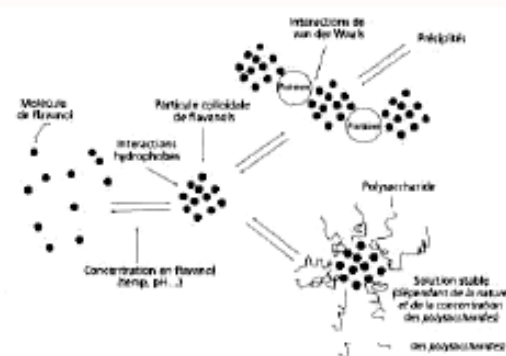
Estabilização - Vinhos Tintos

Tratamentos precipitante ou adsorvante

- **Colagem proteica** - doses consoante o tipo de cola a usada.
- **Bentonite** - mais eficaz que as colas proteicas. Seguida de um arrefecimento a 0° C durante algum tempo e filtrado à mesma temperatura. Dose de 25 - 40 g/hl.
- **Frio** - Seguida de colagem ou filtração. Estabilização temporária (excepto quando se usa bentonite).

Tratamento protector

- **Goma arábica** - opõe-se com eficácia à floculação da matéria corante, o vinho fica límpido durante vários meses. Doses de 10 - 25 g/hl.



As **manoproteínas** melhoram a **estabilidade** da matéria corante dos vinhos

O uso de preparações de **tanino enológico**, com o objectivo de modificar o equilíbrio tanino/antociana, pode assegurar melhoria na **estabilidade** da matéria corante

Descrição da Casse oxidásica

Ocorre frequentemente em **vinhos novos** com origem em **uvas atacadas** pela *Botrytis Cinerea* e **insuficientemente sulfitados**.

A turvação ocorrida tem uma coloração acastanhada ou mesmo castanha.

A lacase (oxiredutase) – segregada pela *B. Cinerea* é responsável pela degradação enzimática dos compostos **fenólicos**, que se vão insolubilizando progressivamente.

Temp. óptima - 40/50° C
pH óptimo - normal do vinho

A tirosinase - poderá ter uma acção semelhante embora com **menor intensidade**.

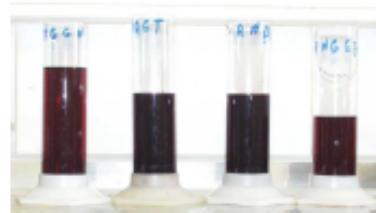
Temp. óptima - 30° C
pH óptimo - 5

Os vinhos com casse oxidásica ficam com as suas **características organolépticas alteradas**.

O **cobre** catalisa a acção da lacase.

Teste de estabilidade (Prova de ar)

Colocar uma amostra ao ar e aguardar um mínimo de 12 horas. Se o vinho se mantiver límpido não existe risco de casse oxidásica.



Estabilização

Tratamentos preventivos

- **Eliminação das uvas podres**
- **Adição de Tanino** à vindima ou em conservação (vinhos produzidos a partir de uvas com podridão)
- **Adição de sulfuroso** em doses consideradas suficientes e conforme o ataque de podridão
- **Bentonite** na defecação (20 - 40 g/hl)
- **Pasteurização** do mosto ou tratamento pelo calor

Tratamentos curativos

- **Aquecimento** a 70 - 75° C seguido de colagem ou filtração sem arejamento.
- **Aplicação de SO₂** (2 - 5 g/hl)

Anexos

Estabilidade

Sistemas dispersos

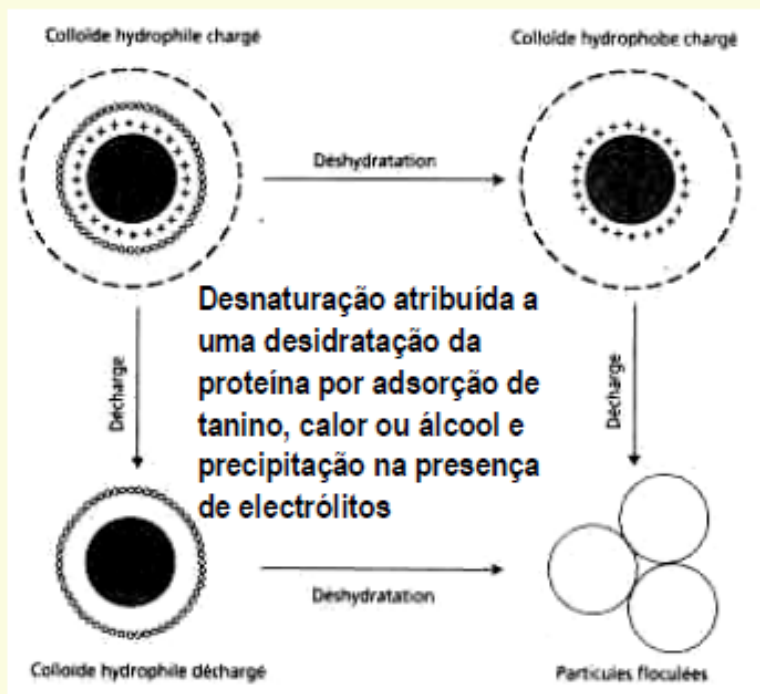
	Dimensões (nm; 10^{-6} mm)	n.º aprox. de átomos	propriedades
Soluções ordinárias (dispersões moleculares)	<2	10^3	Não sedimentam
Soluções coloidais	2 – 1 000	$10^3 - 10^9$	Sedimentam lentamente
Suspensões	> 1 000	$> 10^9$	Sedimentam rapidamente

Estabilidade

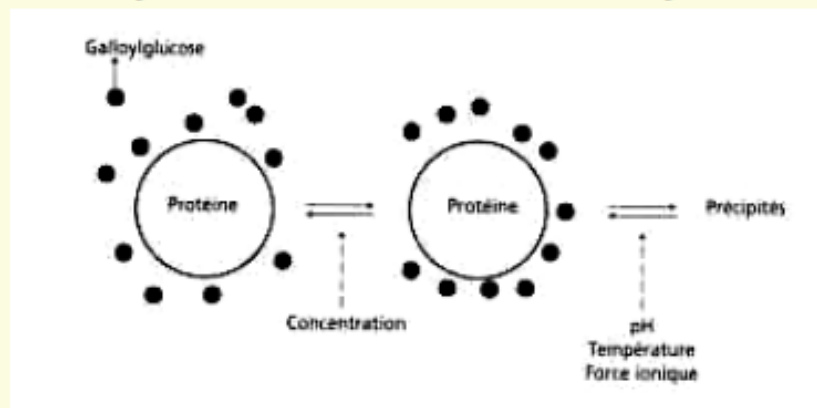
Coloides hidrófilos - macromoléculas que existem no vinho podem ser de origem:

endógena - proteínas e polissacáridos da uva

exógena - manoproteínas (F.A. e env.), glucanas (*B.Cenerea*), polissacáridos (*B. Lact.*)



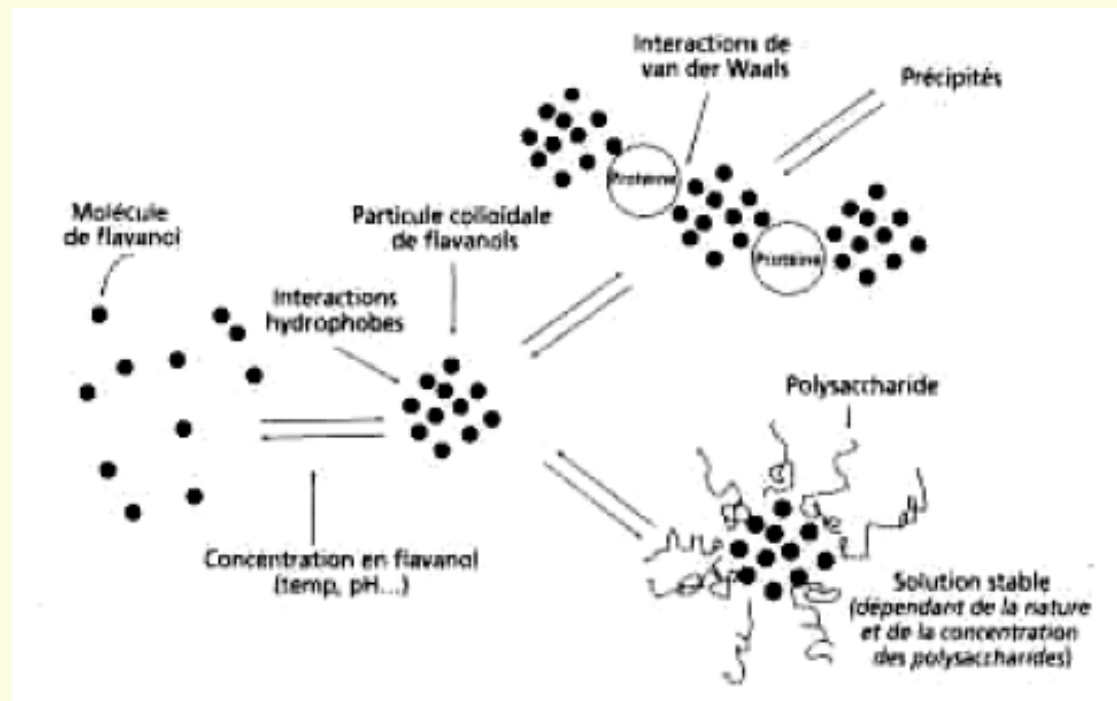
Admite-se que a desnaturação resulta exclusivamente da adsorção de taninos sem intervir a desidratação



Estabilidade

Segundo outra teoria, relativa ao comportamento coloidal dos taninos, a hidratação dos coloides hidrófilos é desprezada. A associação das moléculas de taninos em partículas aumenta as forças de Van der Waals entre taninos e proteínas, com a consequente precipitação:

- 1 - taninos formam partículas coloidais por interacção hidrófoba;
- 2 - as partículas de taninos são destabilizadas pelas proteínas devido a interacções de Van der Waals;
- 3 - os catiões, ferro em particular, favorece a associação dos taninos em partículas coloidais;
- 4 - em presença de polissacáridos a agregação de partículas de tanino pode ser dificultada.



Estabilidade

Coloides hidrófobos - responsáveis por turvações e precipitações nos vinhos. São mal conhecidos os fenómenos envolvidos. Hipótese de base – são electronegativos para o valor de pH do vinho e a sua precipitação é favorecida ou provocada pelos catiões e colas proteicas (carga positiva ao pH do vinho). Estes fenómenos nem sempre são os únicos a intervir.

Casse férrica

Influência da natureza dos ácidos

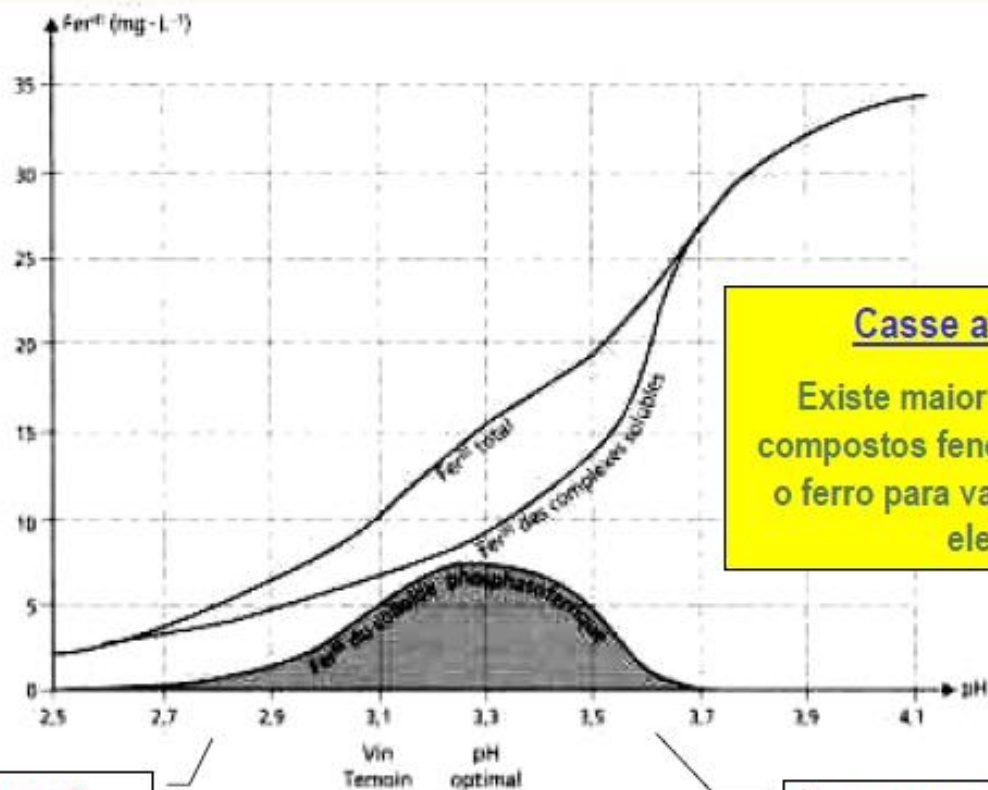
TABLÉAU I. — *Dissimulations relatives de Fe III dans des solutions d'acides N/10*
(renfermant 10 mg/l de Fe III total)

	pH	Fer III non dissimulé au sulfocyanure (mg/l)
Acide acétique	2,7	10
– succinique	2,3	10
– lactique	2,2	5
– maléique	2,2	2
– citrique	2,2	0,5
– tartrique	2,1	3
– orthophosphorique	1,6	2,5
– oxalique	1,3	0
– pyrophosphorique	1,4	0

Ordem crescente de actividade complexante: **ácido láctico;**
ácido tartárico;
ácido málico;
ácido cítrico.

Casse f3rrica

Influ3ncia do pH



Casse azul e negra

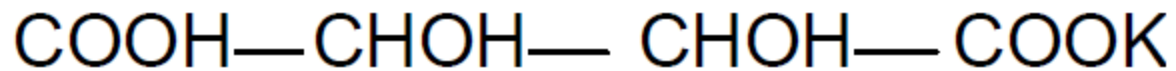
Existe maior capacidade dos compostos fen3licos combinarem o ferro para valores de pH mais elevados

N3o se atinge o P_s

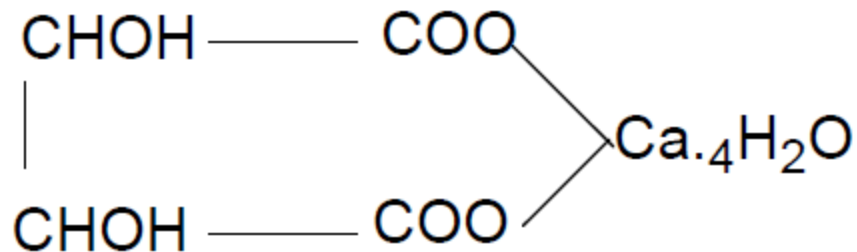
3 favorecida a complexa33o

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.

- 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 termostaticado 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 C_f .**

- **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)

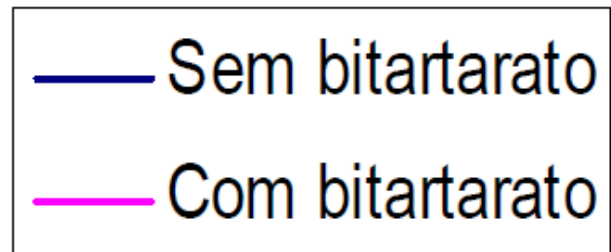
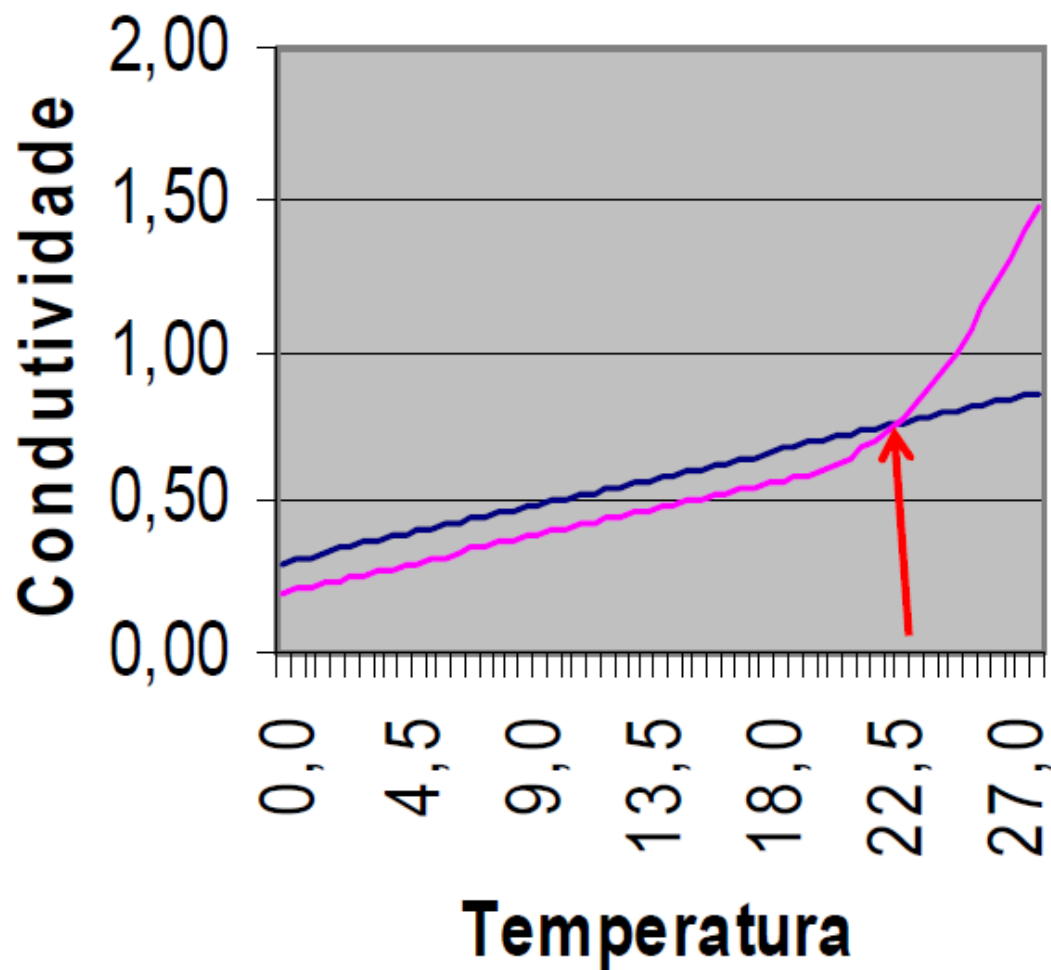
Define-se como a mais baixa temperatura a partir da qual um vinho é capaz de dissolver bitartarato de potássio.

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°C é submetida a incrementos de temperatura de $0,5^{\circ}\text{C}$ até 30°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°C , adicionada de bitartarato de potássio, na dose de 4 g/L e submetida aos mesmos incrementos de temperatura de $0,5^{\circ}\text{C}$ até 30°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 ≤ 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:

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

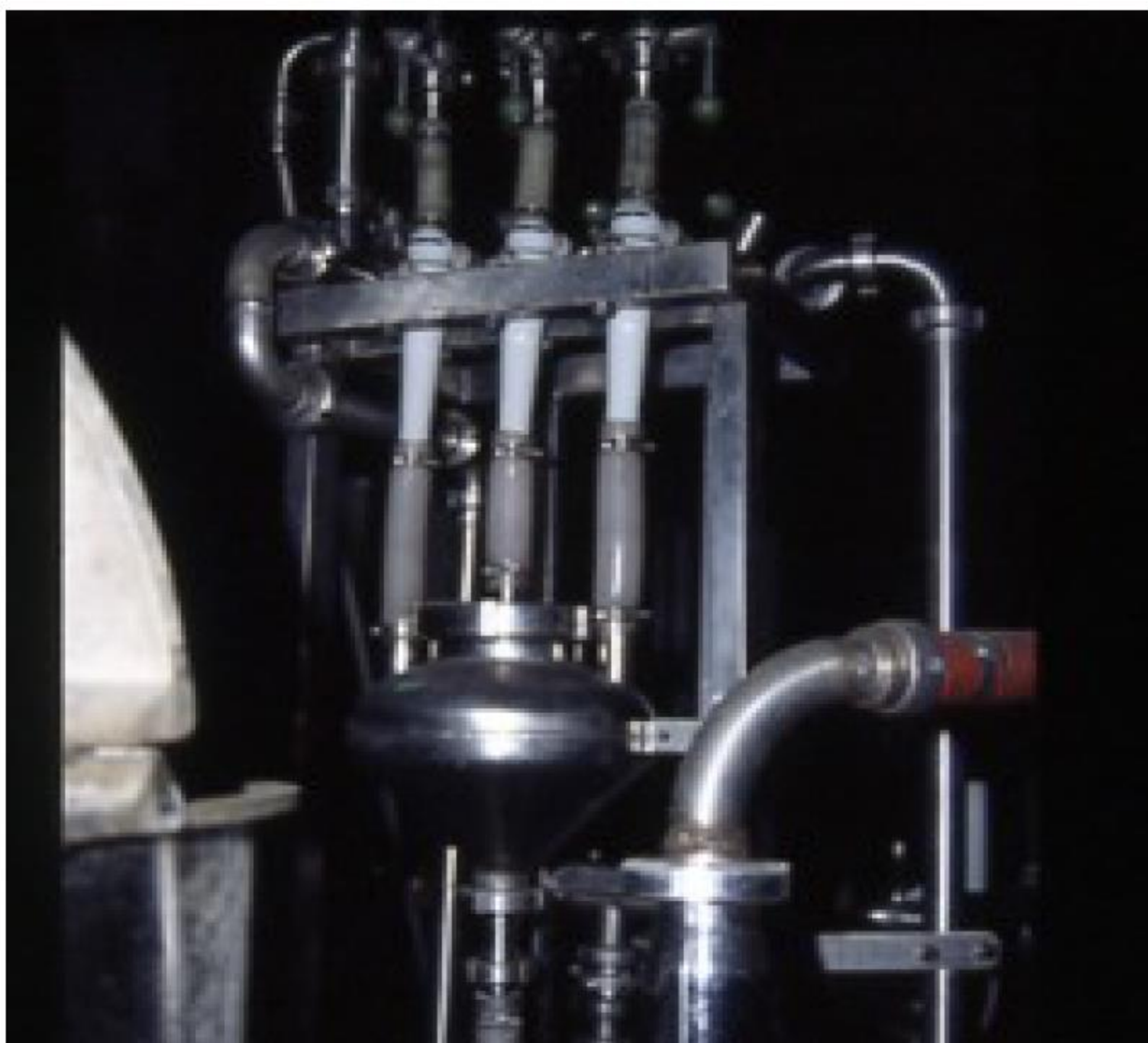
- É também necessária a existência de um conjunto de cubas isotérmicas que garantam um perfeito isolamento térmico durante todo o período de estabilização. Este método torna-se, pois, relativamente oneroso, devido aos investimentos a que obriga.
- Em termos estritamente enológicos, a manutenção de um 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.)

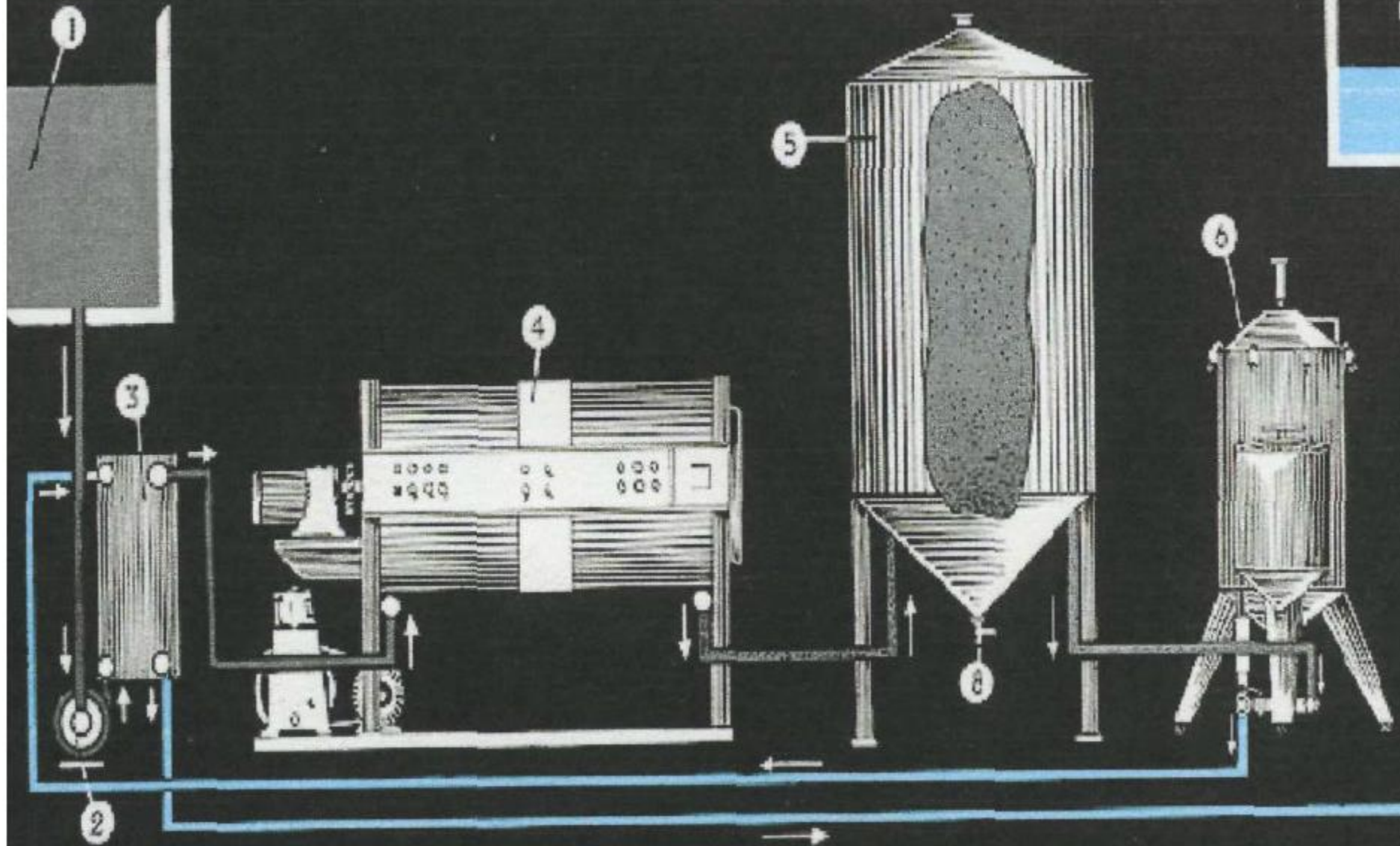
- Em termos de equipamento e consumo energético, este método apresenta inegáveis vantagens face ao método longo atrás descrito.
- É também muito mais rápido.
- O seu inconveniente reside na necessidade de utilização de bitartarato exógeno e da agitação do vinho.
- Com vista à diminuição dos custos, é 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 μm .*
 - *Assegurar uma agitação eficaz da suspensão do vinho com os cristais adicionados de bitartarato, devendo, por isso, escolher-se um agitador mecânico apropriado.*

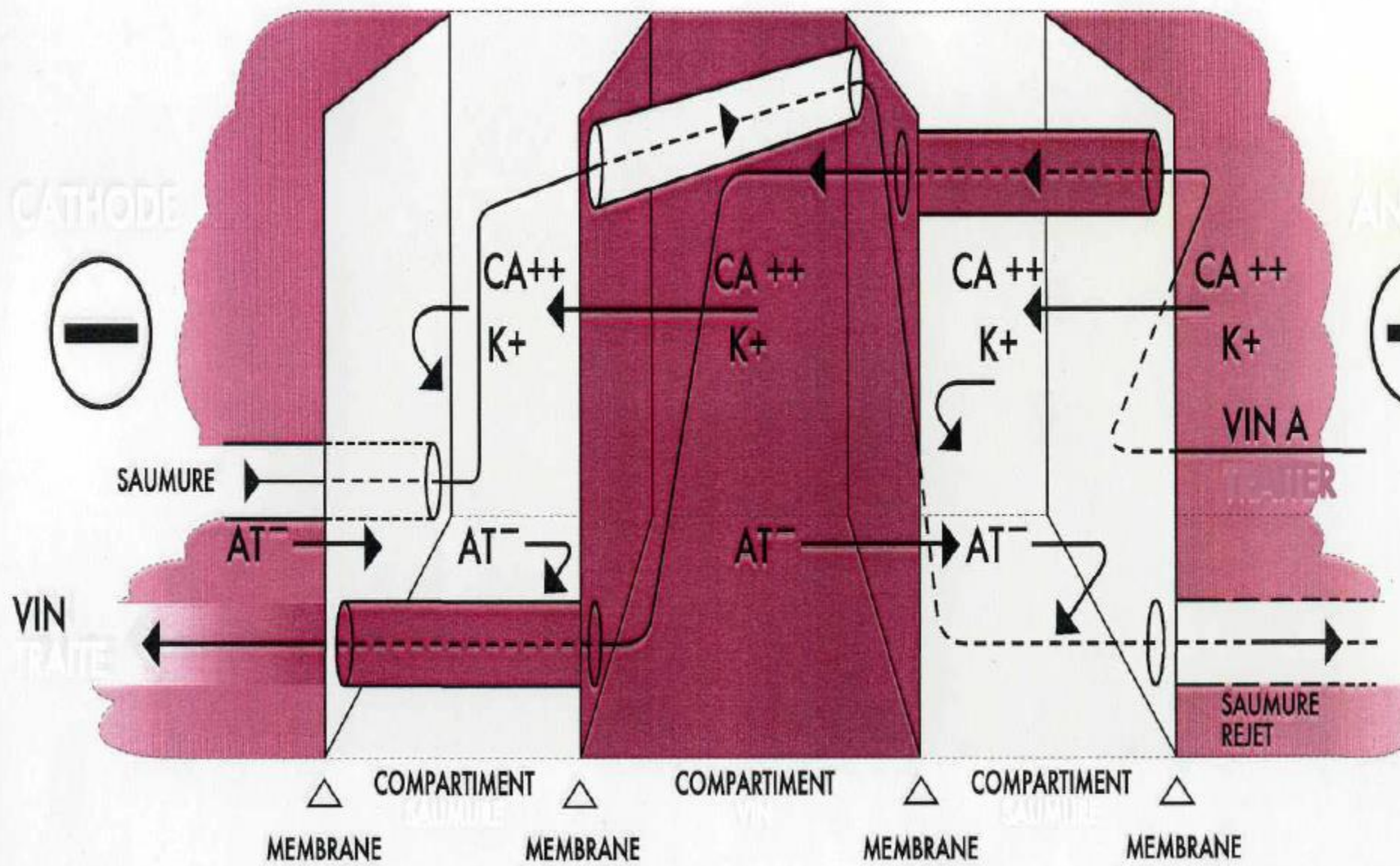
Método contínuo

- 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).

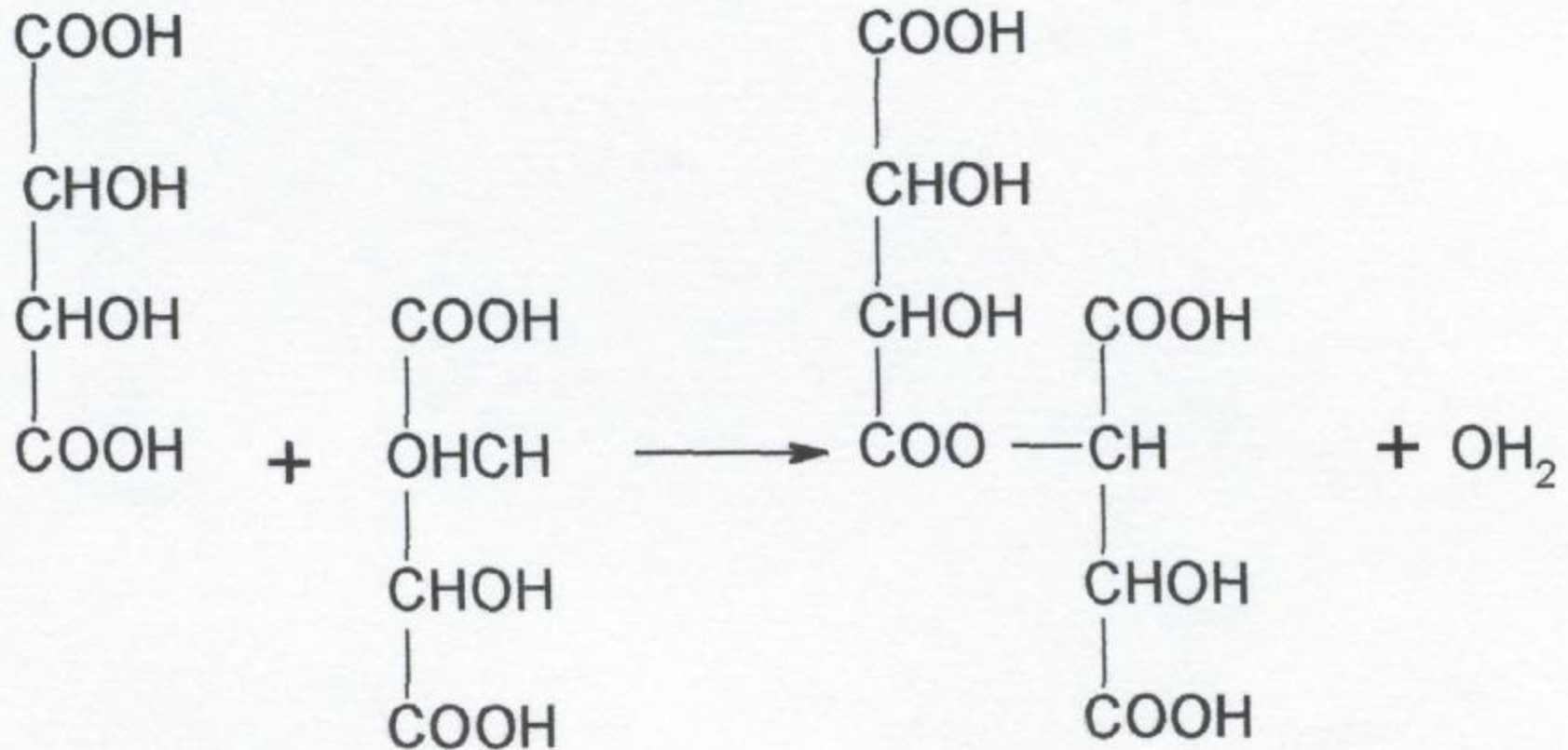


Electrodiálise (Cont.)

- 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 β *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.