

O GESSO NA CORRECÇÃO ÁCIDA DOS MOSTOS
E DOS VINHOS

POR

MANUEL AUGUSTO DA SILVA PATO

(Centro Nacional de Estudos Vitivinícolas)

ÍNDICE

1—O GESSO NA CORRECÇÃO ÁCIDA DOS MOSTOS E DOS VINHOS	2
1.1—Generalidades	2
1.2—A acção do gesso na correcção ácida	2
1.3—Aspectos característicos da acção do gesso sobre o bitartarato de potássio	3
2—RESOLUÇÃO DO PROBLEMA	3
2.1—Equacionamento do emprego do gesso	3
2.2—Comparação entre a acção do gesso e a do ácido tartárico	6
2.3—Aspectos importantes da correcção ácida dos mostos e dos vinhos com gesso	7
3—A CORRECÇÃO MISTA COM ÁCIDO TARTÁRICO E GESSO	9
3.1—A correcção mista equimolecular	9
3.2—Tabelas de correcção	9
SUMÁRIO	12
RÉSUMÉ	12
BIBLIOGRAFIA	12

Recebido para publicação em 21/12/970.

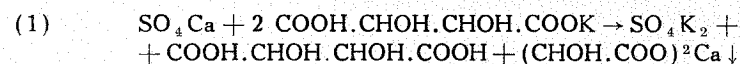
1 — O GESSO NA CORRECÇÃO ÁCIDA DOS MOSTOS E DOS VINHOS

1.1 — Generalidades

O emprego do gesso na correcção ácida dos vinhos é uma prática milenária e tem-se mantido através dos tempos como uma prática enológica de apreciáveis benefícios. Em alguns casos a sua aplicação é mesmo de assinalar, em particular o seu uso nos vinhos de Xerez.

A forma como um sal neutro melhora a acidez real dum mosto ou dum vinho tem sido objecto de várias explicações. A teoria mais assente tem afirmado que o gesso actuaria sobre o bitartarato de potássio por um processo de dupla decomposição, dando ácido tartárico livre, tartarato neutro de cálcio, insolúvel, e sulfato de potássio.

A equação que traduziria o fenómeno seria, portanto:



Seria assim o ataque ao bitartarato de potássio, com regeneração do ácido tartárico livre, que daria origem ao abaixamento do pH.

1.2 — A acção do gesso na correcção ácida

Esta explicação é demasiado simplista e não resiste à luz duma análise mais justa. Na realidade, apreciando melhor a equação (1) vemos que, por cada molécula de gesso que entra na reacção, não há produção de ácido tartárico, há na realidade a perda de uma molécula de ácido tartárico, sob a forma de tartarato neutro de cálcio, e o aparecimento de uma molécula de ácido sulfúrico, sob a forma de SO_4K_2 .

Se notarmos que o mosto ou o vinho ficam na mesma posição quanto ao teor de bases fortes (por cada mole de cálcio introduzido pelo gesso, precipita outro mole de cálcio pelo tartarato neutro de cálcio), o que a equação (1) nos diz, é que a base forte (K^+) que salificava o bitartarato, passou a salificar o SO_4H_2 , e como este se salifica a um pH mais baixo, a acidez

real do mosto ou do vinho aumenta. Uma molécula de gesso que entra na reacção da equação (1), tem como contrapartida, na prática, a substituição de um mole de ácido tartárico, por um mole de ácido sulfúrico. O facto deste ficar praticamente neutralizado pelo potássio é uma resultante lógica das respectivas forças ácidas.

1.3 — Aspectos característicos da acção do gesso sobre o bitartarato de potássio

Outro aspecto curioso desta equação (1) é que apresenta 3 sais, que a partir de certa altura da fermentação alcoólica, se encontram todos no estado em que os respectivos produtos de solubilidade se encontram satisfeitos [dois no primeiro membro da equação — SO_4Ca e $\text{COOH.CHOH.CHOH.COOK}$ e outro no 2.º membro — o $\text{CHOH.CHOH}(\text{COO})_2\text{Ca}$].

O valor dos respectivos produtos de solubilidade é o seguinte:

O mais insolúvel (LANGE, N. A. — 1966) é o tartarato neutro de cálcio ($S_{18}^\circ = 0,77 \times 10^{-6}$). Segue-se-lhe o SO_4Ca ($S_{10}^\circ = 6,1 \times 10^{-5}$) e vem finalmente o bitartarato de potássio ($S_{18}^\circ = 3,8 \times 10^{-4}$).

O sentido desta reacção é pois, segundo a lei de BERTHOLET, da esquerda para a direita, isto é, no sentido da formação do sal mais insolúvel, o tartarato neutro de cálcio, mas é limitada pelas baixas concentrações ionizadas do sulfato de cálcio, primeiro, e do bitartarato de potássio, depois.

Trata-se, pois, duma reacção extremamente lenta, e que não poderá ser aplicada quantitativamente, senão debaixo de fortes reservas. O emprego do gesso, apesar disso, será, como veremos, de grande interesse enológico.

2 — RESOLUÇÃO DO PROBLEMA

2.1 — Equacionamento do emprego do gesso

Tudo o que se vai seguir será, pois, considerando apenas a fracção do gesso aplicada que é solubilizada através do tempo e que, por consequência, entra na reacção (1). A fase sólida do sistema aquoso do sulfato de cálcio só é considerada como reserva potencial da forma solubilizada que vai reagindo

com o COOH.CHOH.CHOH.COOK e desgastando-se na produção de (CHOH.COO)₂Ca e de SO₄K₂, através dos equilíbrios móveis dos respectivos produtos de solubilidade.

Para melhor apreciarmos a acção do gesso consideremos uma vez mais a equação (RICCI, J. E., 1952 e PATO, M. A. S., 1966, 1967).

$$(2) \quad b_s = \sum a \beta + Cl - H$$

e apliquemo-la a um vinho, antes e depois de gessado com 5 e 10 mM/l de SO₄Ca.

Consideremos um vinho com a seguinte composição:

Acido tartárico	13,00 mM/l
» málico	18,80 »
» láctico	29,30 »
» succínico	9,75 »
» fosfórico	5,60 »
» sulfúrico	5,30 »
» clorídrico	3,70 »

PATO (PATO, M. A. S., 1966 e 1967) verificou que a equação (2) podia, no intervalo pH 3,0 a pH 4,0, tomar a forma:

$$b_{s_1} = b_{s_0} + m_t \beta_t$$

com

$$b_{s_0} = M(\text{pH}) - 3M$$

e portanto

$$(3) \quad b_{s_1} = M(\text{pH}) - 3M + m_t \beta_t$$

Do exame do Quadro I, e atendendo a que um dado valor $b_{s_{0k}}$ de b_{s_0} que define o pH_i do equilíbrio, permanece, com a gessagem, praticamente constante, e considerando ainda a interpretação que demos para a equação (1), teremos:

$$(4) \quad M(\text{pH}_i) = M(\text{pH}_f) + m_g \beta_{sf} - m_g' \beta_{tf}$$

donde

$$(5) \quad m_g = \frac{M(\text{pH}_i) - \text{pH}_f}{\beta_{sf} - \beta_{tf}}$$

Nesta expressão:

m_g — é o número de mM/l de SO₄Ca que reagem com o bitartarato de potássio para levar um mosto ou um vinho de pH_i a pH_f.

M , pH_i, pH_f e β_{tf} — têm o significado que lhe demos em (PATO, M. A. S., 1966 e 1967).

β_{sf} — é o coeficiente de carga de ácido sulfúrico correspondente a pH_f.

QUADRO I

Efeito da adição a um vinho de 0-5-10 mM/l de gesso, interpretado pela equação $b_s + H = \sum a \beta + Cl$

Designação	Gesso aplicado na reacção	mM/l de ácido tartárico no vinho	$\sum a \beta$ (mili - Equivalentes salificados)				
			pH → 3,0	3,5	4,0	6,0	7,0
ACIDO TARTÁRICO	0 mM/l	13,0	6,2	11,3	16,8	25,8	26,0
	5 mM/l	8,0	3,8	7,0	10,3	15,9	16,0
	10 mM/l	3,0	1,4	2,6	3,9	6,0	6,0
ACIDO MÁLICO			5,5	10,9	16,6	35,7	37,4
ACIDO LÁCTICO			3,9	9,6	17,8	29,1	29,3
ACIDO SUCCÍNICO			0,6	1,7	4,2	18,0	19,3
ACIDO FOSFÓRICO			5,1	5,4	5,6	6,5	9,3
ACIDO SULFÚRICO	0 mM/l	5,3	10,4	10,5	10,6	10,6	10,6
	5 mM/l	10,3	20,2	20,5	20,6	20,6	20,6
	10 mM/l	15,3	30,1	30,4	30,5	30,6	30,6
Cl			3,7	3,7	3,7	3,7	3,7
H			1,0	0,3	0,1	—	—
$\sum a \beta + Cl$ (de 0 mM/l)			35,4	53,1	75,3	129,4	135,6
$\sum a \beta + Cl$ (de 5 mM/l)			42,9	58,8	78,8	129,5	135,6
$\sum a \beta + Cl$ (de 10 mM/l)			50,3	64,3	82,3	129,6	135,6
$b_{s_0} + H$ (0 mM/l)			35,4	53,1	75,3	129,4	135,6
$b_{s_5} + H$ (5 mM/l)			42,9	58,8	78,8	129,5	135,6
$b_{s_{10}} + H$ (10 mM/l)			50,3	64,3	82,3	129,6	135,6

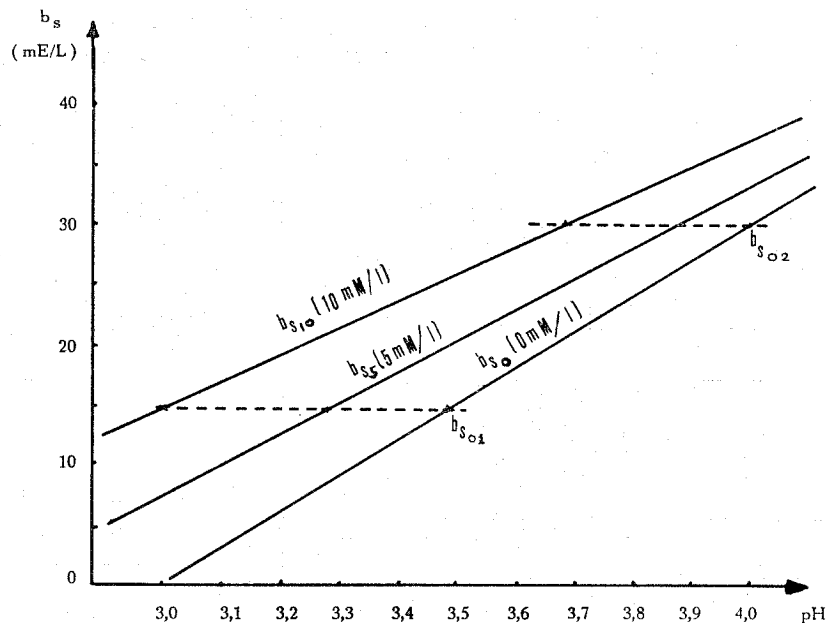


Fig. 1 — Variação do pH para uma correcção ácida de 5 e 10 mM/l de gesso, num mosto ou num vinho de $M = 30$, $pH_{i_1} = 3,5$ e $pH_{i_2} = 4,0$.

2.2 — Comparação entre a acção do gesso e a do ácido tartárico

Da análise da equação (5) e recordando a equação que deduzimos para o caso da correcção ácida com ácido tartárico (PATO, M. A. S., 1966-1967):

$$(6) \quad m_t = \frac{M(pH_i - pH_f)}{\beta_{tf}}$$

conclui-se que o gesso, por milimole que intervém na reacção da equação (1) é mais eficiente que o ácido tartárico quando $\beta_{sf} > 2 \beta_{tf}$, o que se verifica em geral a $pH < 3,63$. É menos eficiente que o ácido tartárico para valores de $pH > 3,63$. É equivalente a $pH = 3,63$.

A acção do gesso é também contrariada por elevados valores de M . As Figs. 1, 2 e 3 esclarecem, neste aspecto, o comportamento do gesso na correcção ácida.

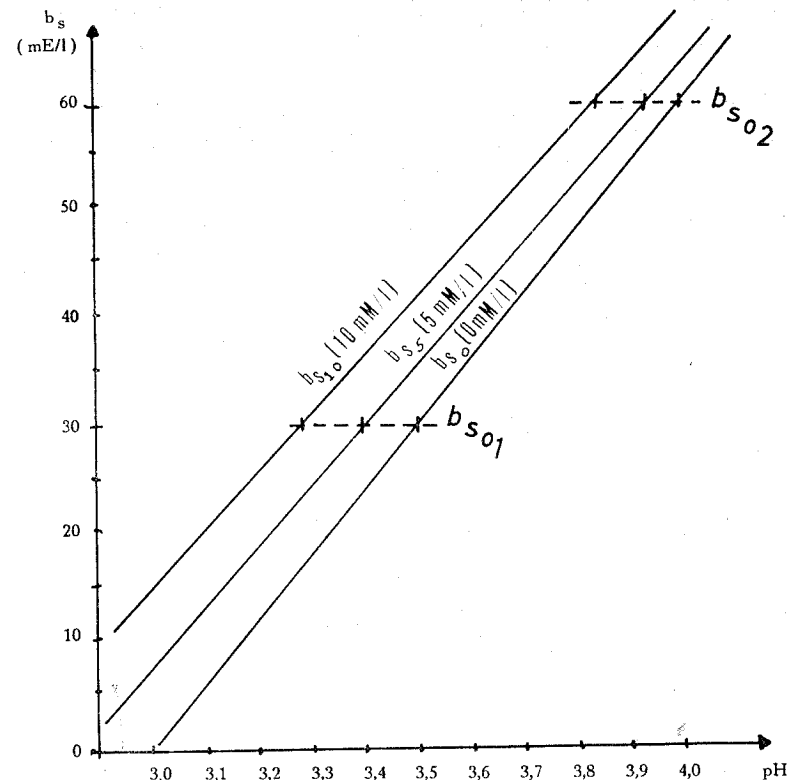


Fig. 2 — Variação do pH para uma correcção ácida de 5 e 10 mM/l de gesso, num mosto ou num vinho de $M = 60$, $pH_{i_1} = 3,5$ e $pH_{i_2} = 4,0$.

Se notarmos que o gesso (Quadro I) faz baixar o valor de M em 4 mE/l por cada 5 mM/l de gesso empregado, e que o ácido tartárico, pelo contrário, aumenta o seu valor em 5 mE por cada 6 mM/l de ácido utilizado, podemos ver que a gessagem dos mostos ou dos vinhos pode facilitar uma correcção posterior, complementar ou não, com ácido tartárico.

2.3 — Aspectos importantes da correcção ácida dos mostos e dos vinhos com gesso

A correcção ácida dos mostos e dos vinhos com gesso pode apresentar particular interesse, quando se trata de corrigir mostos ou vinhos com elevado poder tampão, pois neste

caso a correcção ácida exigia doses relativamente elevadas de ácido tartárico, exagerando o seu excesso de acidez.

Este tipo de correcção ácida pode ainda ser encarado como forma de obter vinhos que menos se afastam do produto natural. De facto, a forma mais correcta de proceder, neste caso, será a utilização de pequenas doses de gesso e incorporar simultaneamente a quantidade de ácido tartárico estritamente

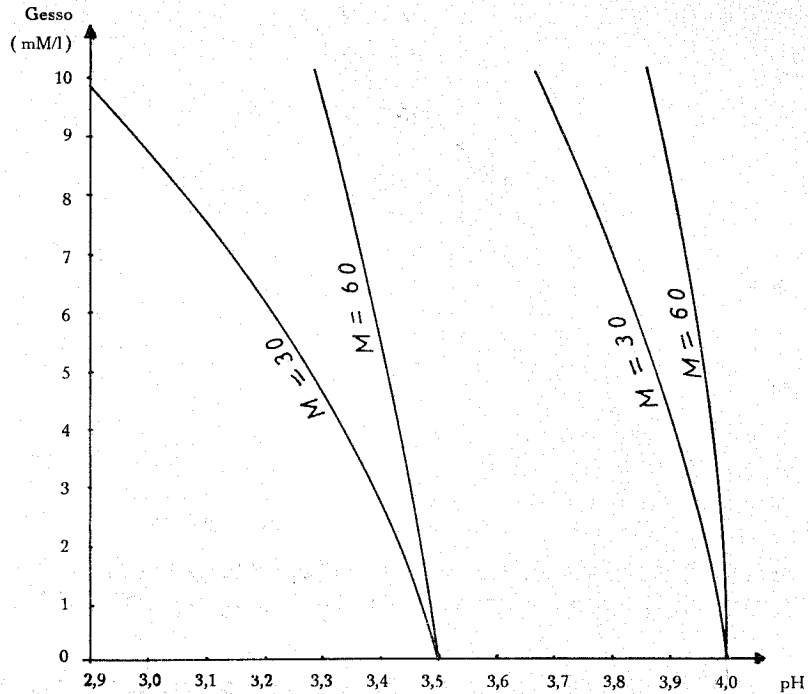


Fig. 3 — Influência de M (poder tampão entre pH 3,0 e pH 4,0) sobre a acção do gesso na correcção ácida dos mostos e dos vinhos, verificada a dois níveis: pH_{i_1} 3,5 e pH_{i_2} 4,0.

necessária para substituir a que precipita sob a forma de tartarato neutro de cálcio. Isto equivale, na prática a empregar o gesso e o ácido tartárico, conjuntamente, e em proporções equimoleculares.

Assim evitamos elevar demasiadamente o teor em sulfatos que uma gessagem mais ampla poderia acarretar, e, por outro lado, garantimos a quantidade de ácido tartárico característica do tipo de vinho.

3 — A CORRECÇÃO MISTA COM ÁCIDO TARTÁRICO E GESSO

3.1 — A correcção mista equimolecular

A expressão que traduz este tipo de correcção ácida pode-se obter de (4) pela adição da componente $m_t \beta_{tf}$ e considerando $m_t = m_g$:

$$(7) \quad m_t = m_g = \frac{M(pH_i - pH_f)}{\beta_{sf}}$$

que nos mostra que a correcção ácida mista, equimolecular, com gesso e ácido tartárico, equivale, teoricamente, a uma simples correcção, com ácido sulfúrico, sem entrar em litígio com a legislação em vigor e sem os perigos que o uso desta correcção implicaria.

Calculando M e atendendo a (7), tem-se, finalmente, por hectolitro de mosto ou de vinho (PATO, M. A. S., 1966, 1967):

a) Para o ácido tartárico:

$$(8) \quad a = 199,95 \frac{pH_i - pH_f}{\beta_{sf}} \times \frac{K_i}{4,0 - pH_i} \times A$$

b) Para o gesso:

$$(9) \quad g = 229,28 \times \frac{pH_i - pH_f}{\beta_{sf}} \times \frac{K_i}{4,0 - pH_i} \times A$$

3.2 — Tabelas de correcção

A correcção ácida equimolecular, com gesso e ácido tartárico, a única que considerámos, pelo seu interesse teórico e prático, foi calculada pelas equações (8) e (9) e tomando $A = 1$ g/l.

Ê dada nos Quadros II e III, respectivamente para os mostos e para os vinhos.

QUADRO II

Tabela de correcção ácida dos mostos com ácido tartárico e gesso, empregados em proporções equimoleculares

		3,3						
	3,4	(5,3) 4,6	3,4					
	3,5	(10,7) 9,3	(5,3) 4,7	3,5				
	3,6	(17,1) 14,9	(11,4) 9,9	(5,7) 5,0	3,6			
pH _i	3,7	(23,9) 20,9	(17,9) 15,6	(11,9) 10,4	(6,0) 5,2	3,7		
	3,8	(33,3) 29,0	(26,6) 23,2	(19,9) 17,4	(13,3) 11,6	(6,6) 5,8	3,8	
	3,9	(39,6) 34,5	(33,0) 28,7	(26,3) 23,0	(19,7) 17,2	(13,1) 11,4	(6,6) 5,7	3,9
	4,0	(46,4) 40,5	(39,8) 34,7	(33,2) 29,0	(26,6) 23,2	(20,0) 17,5	(13,4) 11,7	(6,8) 5,9

Nota:

- O peso do gesso é referido à fórmula química $SO_4Ca, 2H_2O$.
- Os números superiores, entre parêntesis, referem-se ao gesso e os outros ao ácido tartárico.
- Para corrigir um mosto de pH_i para pH_f, multiplicam-se os números encontrados na intersepção de pH_i com pH_f pela acidez total do mosto, expressa em g/l de ácido tartárico.

Ex.: Seja um mosto de pH 3,7 e acidez total, expressa em ácido tartárico, de 4,0 g/l.

Pretende-se corrigi-lo para 3,4.

Correcção a efectuar por hectolitro de mosto:

a) Acido tartárico	15,6 × 4,0	62,4 g
b) Gesso	17,9 × 4,0	71,6 »

QUADRO III

Tabela de correcção ácida dos vinhos com ácido tartárico e gesso, empregados em proporções equimoleculares

		3,3						
	3,4	(4,8) 4,2	3,4					
	3,5	(10,2) 8,9	(5,1) 4,5	3,5				
	3,6	(15,5) 13,5	(10,4) 9,0	(5,2) 4,5	3,6			
pH _i	3,7	(21,6) 18,9	(16,2) 14,1	(10,7) 9,4	(5,4) 4,7	3,7		
	3,8	(30,4) 26,5	(24,3) 21,2	(18,2) 15,9	(12,1) 10,6	(6,0) 5,3	3,8	
	3,9	(38,2) 33,3	(38,4) 27,7	(25,4) 22,2	(19,0) 16,6	(12,6) 11,0	(4,4) 5,5	3,9
	4,0	(44,8) 39,1	(38,4) 33,5	(32,0) 28,0	(25,7) 22,4	(19,3) 16,9	(12,9) 11,3	(6,6) 5,7

Nota:

- O peso do gesso é referido à fórmula química $SO_4Ca, 2H_2O$.
- Os números superiores, entre parentesis, referem-se ao gesso, e os outros ao ácido tartárico.
- Para corrigir um vinho de pH_i para pH_f, multiplicar os números encontrados na intersepção de pH_i com pH_f pela acidez total do vinho, expressa em g/l de ácido tartárico.

Ex.: Um vinho com pH 3,5, com uma acidez total de 6,0 g/l, expressa em ácido tartárico.

Pretende-se corrigi-lo para pH 3,3.

Correcção a efectuar por hectolitro de vinho:

a) Acido tartárico	53,4 g
b) Gesso	61,2 g

SUMÁRIO

O autor estuda a correção ácida dos mostos e dos vinhos com gesso. Compara, diferencialmente, o emprego do gesso e do ácido tartárico, e estabelece, após o respectivo equacionamento matemático, as tabelas a empregar.

RÉSUMÉ

L'auteur a fait l'étude de la correction acide des mouts et des vins avec de la plâtre. Il a fait la comparaison, en différence, sur l'emploi de la plâtre et de l'acide tartarique, et de suite, après le respectif equationnement matematicque il a fait d'élaboration des tables à employer.

BIBLIOGRAFIA

- RICCI, JOHN E.
1952 - *Hydrogen Ion Concentration*. Princeton University Press. Princeton. New Jersey. U. S. A.
- PATO, MÁRIO
1953 Instruções sobre o fabrico de Vinhos de Pasto. Sep. da *Gazeta das Aldeias*, Porto-Portugal.
- PATO, MANUEL A. DA SILVA
1966 *A correção ácida dos mostos e dos vinhos — Alguns aspectos teórico-práticos*. Dact.
- 1967 O Ácido Tartárico na correção ácida dos mostos e dos vinhos. *Vin. Port. Doc.* 3 (Sér. II), 4: 1-25.
- LANG, N. A.
1966 *Lange's Handbook of Chemistry*. Mc Graw-Hill Book. New York. U. S. A.

DE VINEA ET VINO PORTUGALLÆ

Abrev.: *Vin. Port. Doc.*

TRABALHOS PUBLICADOS:

VOLUME V

Série I — VITICULTURA

- 1 . *Frazão, Amélia* — Eficácia e fitotoxicidade de fungicidas no tratamento do oídio da videira.
- 2 . *Martins, A. Lopes* — Melhoramento da videira — Métodos expeditos de avaliação das infecções do oídio sobre discos de folha destacada.

Série II — ENOLOGIA

- 1 . *Webb, A. Dinsmoor* — Gas-liquid chromatography and wine aroma.
- 2 . *Campos, Luís e Severin, Michel* — Análise dos aminoácidos livres dos vinhos por cromatografia em fase gasosa.
- 3 . *Pinto, Joaquim Manuel Rebordão Esteves* — Evolução dos compostos polifenólicos no envelhecimento do vinho.
- 4 . *Belchior, A. Pedro, F. A. C. Baptista, João e Alberto R. Santos, José* — Experimentação de máquinas na Adega Cooperativa de Vermelha.
- 5 . *Pato, Manuel Augusto da Silva* — O gesso na correção ácida dos mostos e dos vinhos.