

NOVOS CONCEITOS SOBRE A CORRECÇÃO ÁCIDA DOS MOSTOS E DOS VINHOS

M. A. SILVA PATO

(Estação Vitivinícola Nacional, Lisbor, Portugal)

RESUMO

O autor partindo de estudos por ele feitos sobre a correcção ácida dos mostos e dos vinhos, estabelece uma «mise-au-point» sobre o assunto, e esclarece certos casos particulares da acidificação e da desacidificação.

INTRODUÇÃO

O vinho como uma bebida que resulta da fermentação alcoólica das uvas, esmagadas ou não, apresenta uma constituição que depende:

- a) da qualidade da matéria-prima donde resultou;
- b) das transformações e da preparação que essa matéria-prima sofreu, para dar origem ao mosto e ao vinho.

Tanto a qualidade das uvas como a preparação e transformação das mesmas, condicionam fortemente a composição química e as características organolépticas do mosto e do vinho resultantes.

Numa primeira aproximação podemos dizer que o vinho é constituído por água, álcool, ácidos orgânicos e minerais, açúcares, ácidos aminados, polifenóis, substâncias aromáticas diversas ,etc.

O teor alcoólico dos vinhos está compreendido entre 7° e 15°, e, em geral, está correlacionado com o grau de maturação das uvas, o que nos tem levado a produzir vinhos com baixo teor alcoólico e elevada acidez fixa (vinhos verdes) e vinhos com elevado teor alcoólico e baixa acidez fixa (vinhos maduros).

Intermediariamente podem existir vinhos originários de certas castas, ou sob a acção de condições climáticas especiais, que se apresentam com baixo teor ácido e baixa graduação alcoólica, ou com elevado teor ácido e elevada graduação alcoólica. É nesta zona que se obtém os vinhos mais fracos (em geral, os primeiros) e os que podem atingir a qualidade mais requintada (em geral, os últimos).

Dos ácidos do vinho destaca-se o ácido tartárico, que, pela sua natureza e pelas suas propriedades físico-químicas, torna o vinho diferente de todas as bebidas fermentadas naturais.

De certo modo, o bitartarato de potásio condiciona a estabilidade do vinho, através do seu produto de solubilidade, o qual regula a acidez real, levando-a a incrementar, pela precipitação do bitartarato de potássio, a $\text{pH} < 3,63$, a estabilidade e a resistência às doenças bacterianas, ou facilitando o caminho da degradação biológica e oxi-redutora, para $\text{pH} > 3,63$.

De facto, é curioso verificar como a simples precipitação do bitartarato de potásio pode ter efeitos tão contraditórios sobre a saúde dos vinhos, reforçando-a, nuns casos, e contribuindo para o seu enfraquecimento, noutros.

A acidez dos vinhos é, pois, a resultante da presença de um certo número de ácidos orgânicos não voláteis (ácidos tartárico, málico, láctico, succínico, cítrico), voláteis (acético, propiónico, butírico, cáprico, laurico, etc.) e de certo número de ácidos minerais (clorídrico, sulfúrico, fosfórico, etc.).

O sentido da evolução dos vinhos, para uma melhoria de qualidade, ou para a sua degradação definitiva, depende do conteúdo ácido existente, e, principalmente, do grau de salificação dos ácidos orgânicos e minerais fixos, isto é, da sua acidez real, expressa pelo pH . É de facto, o teor ácido e o pH que vão influir na prova, duma forma imediata, pela sensação de aspereza ou suavidade, e duma forma remota, regulando a velocidade e o sentido dos fenómenos físico-químicos que, através de todo um conjunto de modificações de substâncias e de estados de oxidação ou redução, contribuem para lhe imprimir um sabor e um aroma que tanto os podem distinguir entre si.

DISCUSSÃO E DEFINIÇÃO

O contrôle da acidez dos mostos e dos vinhos

Das considerações atrás expostas resulta, na tecnologia enológica, uma necessidade de controlar e corrigir, se for caso disso, a acidez dos mostos e dos vinhos, incrementando-a, quando baixa, ou diminuindo-a, quando elevada.

O autor deste trabalho tem várias publicações sobre este tema (Pato, 1937, 1971). Outros autores se têm debruçado sobre a correcção ácida dos mostos e dos vinhos (Michod, 1958, Berg e Keefer, 1959, Nagel, Johnson e Carter, 1975, Castino, 1977, Munyon e Nagel, 1977, Steele e Kunkee, 1978, etc.).

Dado que este problema está a ser posto e analisado segundo critérios que o autor não considera os mais correctos, vai nesta publicação fazer o ponto da situação, de forma que o problema da acidez dos mostos e dos vinhos fique melhor esclarecida.

Munyon e Nagel (1977) ao estudarem a desacidificação dos mostos e dos vinhos com CO_2Ca e CO_2K_2 , obtiveram curvas de neutralização para predizer a variação do pH e da acidez de titulação nos mostos e nos vinhos tratados. Para isso relacionaram a variação do pH e da acidez total com a quantidade de neutralizante utilizado, em percentagem do ácido tartárico total.

O equacionamento do problema não nos parece o mais feliz, dado que a concentração hidrogeniónica (que precisa o pH) e a acidez total, não dependem apenas do ácido tartárico existente nos mostos e nos vinhos, mas também dos restantes ácidos presentes.

De facto, o equilíbrio físico-químico dum mosto ou dum vinho pode ser posto como Pato (1967), segundo Rici (1952):

$$(1) \quad b_s + H = \sum a_j \beta_j + Cl = \sum a_j \beta_j + a_s$$

onde $b_s \rightarrow$ é a concentração de bases fortes existentes no mosto ou no vinho;

$H \rightarrow$ é a concentração hidrogeniónica, correspondente a um dado pH;

$\sum a_j \beta_j \rightarrow$ é a soma do produto das concentrações dos ácidos $a_1, a_2, \dots, a_j, \dots, a_k$ (ácidos fracos do mosto ou do

vinho) pelos respectivos coeficientes de carga $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_j, \dots, \beta_k$, dependentes das respectivas constantes de dissociação $K_1, K_2, \dots, K_j, \dots$, e de H ;

$a_s \equiv Cl \rightarrow$ representa a concentração de todos os ácidos fortes existentes também no mosto ou no vinho.

Se na equação (1) considerarmos

$$b_s = b_{s_0} + b_{s_1}$$

com b_{s_0} identificado com o total de base forte, correspondente à salificação até pH_i , podemos ver que, no intervalo pH_i a $pH_{7,0}$ nem b_{s_1} (a acidez de titulação) nem H (e portanto o pH) podem ser representados apenas como funções de um único componente $a_i \beta_i$ (seja a_i ou não o ácido tartárico) de

$$(2) \quad \sum a_j \beta_j = a_1 \beta_1 + a_2 \beta_2 + \dots + a_j \beta_j + \dots + a_k \beta_k$$

pois o peso dos $\sum_{j \neq i} a_j \beta_j$, para os mostos ou os vinhos muito ácidos (exactamente os que interessa desacidificar) tem grande influência no valor de b_{s_1} e de H .

Quer isto dizer que a acidez de titulação e o pH dependem da presença de todos os ácidos fracos presentes no vinho. Rigorosamente a variação de b_s e de H são funções do «poder tampão» do mosto ou do vinho, o qual, como veremos, pode ser representado por $\sum a_j \beta_j$ e não por um dos seus componentes $a_k \beta_k$.

O poder tampão dum mosto ou dum vinho

O poder tampão duma solução de ácidos fracos e base forte pode ser definido em relação a um soluto particular, como a variação da concentração do soluto necessária para fazer variar o pH de uma unidade. Quando a referência é feita em relação a uma base forte b_s ou a um ácido forte a_s , tem-se que de (1) resulta que

$$b_s = -a_s$$

e portanto

$$db_s / dpH = - da_s / dpH$$

Nos casos em que o poder tampão é referido a uma base forte, tem-se que

$$\pi = | dg / dpH | = | d(a_s - b_s) / dpH |$$

$$\text{com } g = a_s - b_s$$

Se

$$D = H - OH = \sum a \beta - b_s$$

teremos

$$\pi = d \left(\sum a \beta - b_s \right) / dpH = \sum_j [d (a_j \beta_j) / dpH] + 2,3 (H + OH)$$

Dado que na zona ácida dos mostos e dos vinhos OH se pode desprezar, e considerando soluções não complexas onde

$$\sum a \beta = \sum [a \cdot f (H, K)]$$

isto é, onde os coeficientes de carga β_j são independentes uns dos outros, sendo apenas funções de H e K, podemos pôr

$$(3) \quad \pi = \sum_j \pi_j + 2,3 H$$

com

$$\pi_j = c_j (d \beta_j / dpH)$$

donde resulta que o poder tampão dum mosto ou dum vinho é dado pela soma dos «poderes tampões» dos diferentes ácidos considerados isoladamente no intervalo considerado.

Henderson e Hasselbach, partindo da expressão dada pela solução de um ácido fraco, e considerando a repartição das suas formas, mais ou menos ionizadas, em função de H e K

$$pH = pK + \log \frac{\text{sal}}{\text{ácido}} = pK + \log \frac{S}{L}$$

ond «sal» é a forma ionizada ou salificada S e «ácido» a forma não ionizada, ou dita «livre», L, obtiveram a equação

$$(4) \quad \frac{db_s}{dpH} = 2.3 \frac{L \times S}{L + S}$$

que nos dá o «poder tampão» da solução de um dado ácido.

Tomasset, citado por Castino (1977), considerando que para pequenas variações de pH os ácidos do vinho podem ser considerados como monoproticos, afirma que o poder tampão pode ser expresso por

$$(5) \quad \frac{db_s}{dpH} = 2.3 \frac{T \times C}{T + C}$$

onde T é a acidez total e C a alcalinidade das cinzas, expressos em mE/l.

Se a fórmula (4) é uma forma exacta do poder tampão, embora considerada apenas no aspecto puramente restritivo à solução de um ácido, já a fórmula (5) é apenas uma aproximação do poder tampão, porque, quer a acidez total, quer as cinzas, ou os dois em conjunto, não podem definir os aspectos qualitativos dos diferentes ácidos intervenientes na forma e variabilidade do poder tampão.

As expressões de correcção ácida, acidificação ou desacidificação, que não considerem o poder tampão do vinho não poderão ser generalizadas, senão nos aspectos qualitativos particulares, pois, quantitativamente, nunca poderão deixar de ser mais ou menos grosseiras aproximações.

A correcção ácida terá pois de ser função do pH, da acidez total, e da variação introduzida em $\sum_j a_j \beta_j$ pelo aumento ou diminuição da parte a_k , referente ao ácido $a_k \beta_k$, isto é do poder tampão.

Definição do poder tampão dum mosto ou dum vinho

Dado que o poder tampão, de um mosto ou de um vinho, pode variar, por definição, de ponto para ponto, na curva

$$b_s = \sum_j a_j \beta_j + Cl - H$$

e nos interessa, em geral, conhecer o seu valor no intervalo pH 3,0 a pH 4,0, convém-nos pois defini-lo de maneira unívoca e reprodutível de forma a, juntamente com o pH e a acidez total, caracterizar perfeitamente o teor ácido dum mosto ou de um vinho.

Assim tal como Pato (1967) definiremos:

«Poder tampão dum mosto ou dum vinho» é o número de mE de base forte necessário para levar a curva de titulação de um litro de mosto ou de vinho de pH 3,0 a pH 4,0, ou o que é o mesmo, o número de mE de ácido forte para levar o mesmo volume de pH 4,0 a pH 3,0».

Assim definido, o «poder tampão» é uma característica físico-química que nos parece dever ser incluída nas determinações analíticas gerais, pois virá preencher uma lacuna importante na apreciação dos mostos e dos vinhos.

Determinação analítica do poder tampão dum mosto ou dum vinho

«Para um copo de titulação com um agitador magnético deitam-se 50 ml de mosto ou vinho. Com OHNa 5N ou CLH 5N, e por meio de um conta gotas, leva-se o potenciómetro a marcar pH 3,0, ou um pouco menos. Titula-se com OHNa N/2, numa bureta graduada em décimos de mililitro, lendo o número n de mililitros gastos entre pH 3,0 e pH 4,0. Este número, multiplicado por 10, dá-nos o poder tampão M , assim definido».

(6)

$$M = 10 n$$

APLICAÇÃO — NOVO EQUACIONAMENTO DA CORRECÇÃO ÁCIDA DOS MOSTOS E DOS VINHOS

A correcção ácida dos mostos ou dos vinhos pode ser feita em dois sentidos opostos: reforço da acidez ou acidificação e enfraquecimento da acidez ou desacidificação.

A acidificação dos mostos ou dos vinhos pode ser feita pela:

- a) mistura com um mosto ou vinho mais ácido;
- b) adição de um ou mais ácidos (tartárico, cítrico, etc.);
- c) adição de gesso (SO_4Ca , $2\text{H}_2\text{O}$).

A desacidificação pode ser feita:

- a) pela mistura com um mosto ou vinho menos ácido;
- b) pela adição de desacidificantes químicos (tartarato neutro de potássio, bicarbonato ou carbonato de potássio e carbonato de cálcio). O tartarato neutro de potássio caiu em desuso pelo que a sua aplicação não é considerada neste trabalho.

A ACIDIFICAÇÃO

Com um mosto ou vinho mais ácido

O lote com um mosto ou vinho mais ácido fundamenta-se nas regras de mistura. Para obter o mosto ou vinho mais ácido vindima-se, por vezes, mais cedo, e é com este mosto ou vinho que se vai corrigir a falta de acidez existente nos mostos ou nos vinhos de colheita mais tardia.

Se o lote for feito com «a» partes do mosto ou do vinho (1) e «b» partes do mosto ou do vinho (2) é evidente que se terá

$$(7) \quad A_f = \frac{a A_1 + b A_2}{a + b}$$

$$(8) \quad M_f = \frac{a M_1 + b M_2}{a + b}$$

$$(9) \quad \text{pH}_f = 3,0 + \frac{a (\text{pH}_1 - 3,0) M_1 + b (\text{pH}_2 - 3,0) M_2}{a M_1 + b M_2}$$

Se $a = b$, isto é, se o lote é feito em partes iguais

$$(10) \quad A_f = \frac{A_1 + A_2}{2}$$

$$(11) \quad M_f = \frac{M_1 + M_2}{2}$$

$$(12) \quad \text{pH}_f = 3,0 + \frac{(\text{pH}_1 - 3,0) M_1 + (\text{pH}_2 - 3,0) M_2}{M_1 + M_2}$$

onde A_f , M_f e pH_f são os valores resultantes do lote para a acidez total, poder tampão e pH. A_1 , A_2 , M_1 , M_2 , pH_1 e pH_2 são respectivamente os valores da acidez total, poder tampão

e pH dos mostos e dos vinhos empregados nos lotes, nas partes *a* e *b*.

Acidificação com ácido tartárico

Pato (1967) considerando que a curva de

$$b_s = \sum a \beta + Cl - H$$

é praticamente uma recta no intervalo pH 3,0 a pH 4,0, por influência do rápido acréscimo de H, para valores inferiores a pH 4,0 e de certo enfraquecimento dos valores de $\sum_j a_j \beta_j$, mostrou que uma boa aproximação pode ser obtida no estudo da variação de um dado ácido, pondo no referido intervalo

$$b_{s_1} = b_{s_0} \pm m_j \beta_{j_f}$$

com

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

e onde m_j é o número de mM em que varia o ácido «j» e β_{j_f} é o seu coeficiente de carga a pH_f , dependente da constante de dissociação K_j e do pH.

A partir destas equações todos os problemas de acidificação ou desacidificação são fáceis de analisar no intervalo pH 3,0 a pH 4,0, quando se conhece o valor de M, do pH inicial e o valor m_j da variação que o ácido «j» sofre pela correcção efectuada.

Da Fig. 1 e atendendo a Pato (1967), e para o intervalo pH 3,0 a pH 4,0, tem-se, no caso da adição de m_t mM/l de ácido tartárico.

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

$$b_{s_1} = b_{s_0} + m_t \beta_{t_f}$$

$$b_{s_1} = M (\text{pH}_f) - 3 M + m_t \beta_{t_f}$$

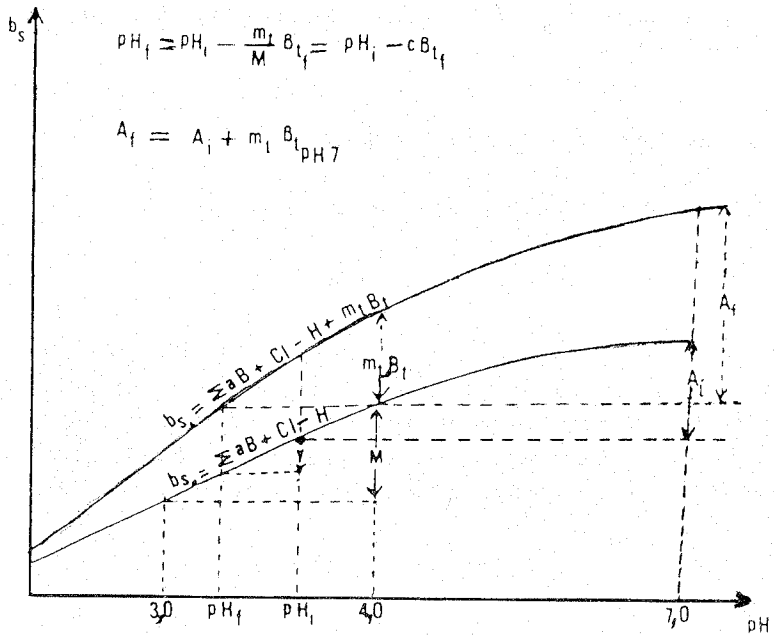


Fig. 1 — Acidificação com ácido tartárico. Efeito da acidificação com m_t mM/l de ácido tartárico no pH e na acidez total.

Acidification avec de l'acide tartrique. Effect de l'acidification avec m_t mM/l de l'acide tartrique dans le pH et dans l'acidité totale.

Como b_{s_0} não é alterada pela adição de ácido tartárico, no ponto de equilíbrio $b_{s_0} = b_{s_1}$,

temos

$$M (pH_i) - 3 M = M (pH_f) - 3 M + m_t \beta_{t_f}$$

$$M (pH_i - pH_f) = m_t \beta_{t_f}$$

donde

(13)

$$\boxed{pH_f = pH_i - \frac{m_t}{M} \beta_{t_f}}$$

ou, com $c = \frac{m_t}{M}$

(14)

$$\boxed{pH_f = pH_i - c \beta_{t_f}}$$

Isto é conhecendo M , o poder tampão entre pH 3,0 e pH 4,0 é fácil prever com bastante precisão a variação do pH que uma determinada correcção ácida com ácido tartárico introduz no vinho. Essa variação para valores de $0 < c \leq 1,0$ pode ser apreciada no Quadro I e na Fig. 2.

Pato (1967) estabeleceu uma forma de obter uma estimativa do valor de M a partir da acidez total A e do valor do pH do vinho. De facto na Fig. 1, pode-se estimar

$$M = \frac{K_i}{4,0 - \text{pH}_i} A_i$$

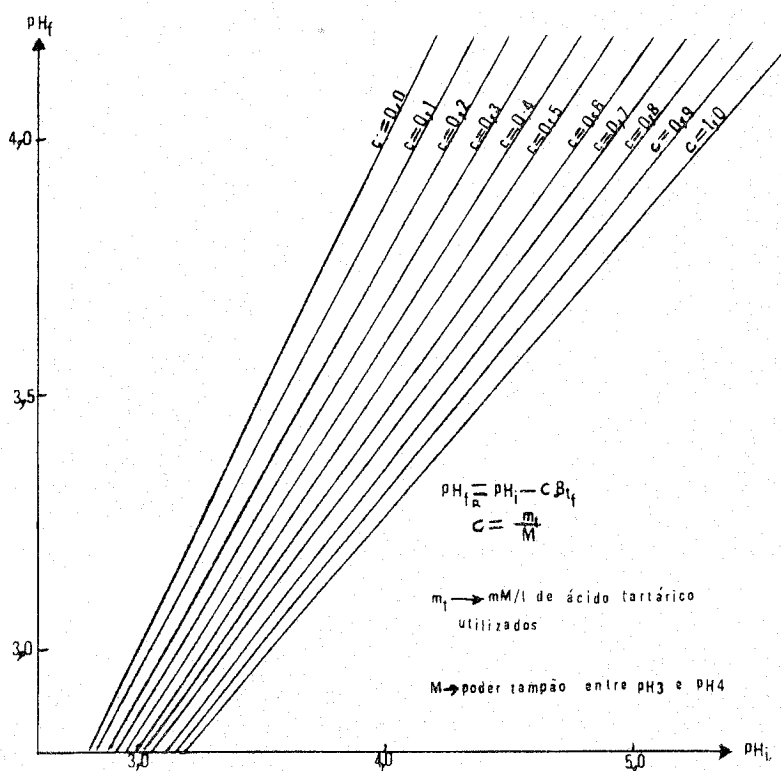


Fig. 2 — Acidificação com ácido tartárico. Valores de pH_f

e pH_i em função de $c = \frac{m_t}{M}$ e de B_{tf} .

Acidification avec de l'acide tartrique. Valeurs de pH_f

et pH_i en fonction de $c = \frac{m_t}{M}$ et de B_{tf} .

QUADRO I

Tabela para a correcção ácida dos mostos e dos vinhos com ácido tartárico
Tableaux pour la correction acide des mouts et des vins avec de l'acide tartrique

		2,8												
pH	2,9	22,5	2,9											
	3,0	45,0	19,4	3,0										
	3,1	67,5	38,7	17,0	3,1									
	3,2	90,0	58,1	34,0	14,9	3,2								
	3,3	112,5	77,4	50,9	29,7	13,3	3,3	pH _f						
	3,4	135,0	96,8	67,9	44,6	26,7	11,9	3,4						
	3,5	157,5	116,1	84,9	59,5	40,0	23,8	10,8	3,5					
	3,6	179,6	135,5	101,9	74,4	53,3	35,8	21,7	9,9	3,6				
	3,7	202,4	154,8	118,8	89,2	66,7	47,7	32,5	19,9	9,2	3,7			
	3,8	224,9	174,2	135,8	104,1	78,0	59,6	43,4	29,8	18,5	8,6	3,8		
	3,9	247,4	193,5	152,8	119,0	93,3	71,5	54,2	39,8	27,7	17,1	8,0	3,9	
	4,0	269,9	212,9	169,8	133,9	106,6	83,4	65,0	49,7	36,9	25,7	15,9	7,5	

— Os valores da tabela correspondem a

$$199,95 \times \frac{\text{pH}_i - \text{pH}_f}{\beta_{\text{tf}}} \times \frac{K_i}{4,0 - \text{pH}_i} \times 1$$

— Para corrigir um mosto ou um vinho de pH_i para pH_f multiplica-se o número encontrado na intersecção de pH_i com pH_f, pela acidez total A_i, expressa em g/l de ácido tartárico. Obtém-se assim o número de gramas de ácido tartárico a empregar por 100 litros de mosto ou de vinho a corrigir.

Ex.: Seja um mosto ou um vinho de pH_i 3,6 e A_i = 4,5 g/l. Pretende-se corrigi-lo para pH 3,4.

Acido tartárico a empregar por hectolitro de mosto ou vinho
 21,7 × 4,5 = 98 g.

— Les valeurs du tableaux ont la correspondance

$$199,95 \times \frac{\text{pH}_i - \text{pH}_f}{\beta_{if}} \times \frac{K_i}{4,0 - \text{pH}_i} \times 1$$

— Pour effectuer la correction acide d'un mout ou d'un vin de pH_i pour pH_f on fait la multiplication du chiffre trouvé dans l'interception de pH_i avec pH_f , pour l'acidité totale A_i , exprimée en g/l de acide tartrique. Nous obtenons, ainsi, les grammes d'acide tartrique a employer par 100 litres de mout ou de vin.

Ex.: Un mout ou un vin de pH_i 3,6 et $A_i = 4,5$ g/l. Nous voulons effectuer la correction por pH 3,4.

Acide tartrique a employer pour hectolitre de mout ou de vin — $21,7 \times 4,5 = 98$ g.

onde K_i é uma constante para cada valor de pH_i , e, a partir daí elaborou umas tabelas de correção ácida dos mostos e dos vinhos, pela aplicação do ácido tartárico, cujos resultados são, na prática, bastante satisfatórios, apesar de Castino, M. (1977) referir a existência de vinhos para os quais elas não seriam válidas. O exemplo apresentado por este autor não permite, contudo, provar a afirmação, pois parece resultar duma defeituosa avaliação quer da acidez total, quer do poder tampão.

A probabilidade deste erro ter sido cometido está no valor referido para a acidez total (6,46 g a pH 3,71) e no valor citado para o poder tampão (67,9 mE).

De facto, apresenta este autor na pág. 178 de Annali dell'Instituto Sperimentale per l'Enologia, de Asti, Vol. VIII (1977):

$$A_1 = \text{Acidez total a pH } 3,71 = 6,46 \text{ g/} \langle \rangle 86 \text{ mE/l.}$$

Após a correção com 10 mM de ácido tartárico por litro obteve:

$$A_2 = \text{Acidez total a pH } 3,62 = 7,23 \text{ g/l} \langle \rangle 96 \text{ mE/l.}$$

Ora, se o vinho foi corrigido com aquele ácido tartárico, a diferença da acidez total, antes e depois de tratado deverá ser

$$A_2 - A_1 = m_t \beta_{\text{pH } 7,0} = 10 \times 1,992 = 19,92 \text{ mE/l}$$

o que é sensivelmente o dobro do que Castino encontrou.

Por outro lado, existe também forte discrepância entre o valor do poder tampão achado e a variação do pH verificada. De facto, tendo em conta apenas a variação do pH em relação aos 10 mM/l de ácido tartárico adicionado e o pH do novo equilíbrio (pH_f), um valor de M pode ser obtido (Pato, 1967)

$$M = \frac{m_t - \beta_{t_f}}{\text{pH}_i - \text{pH}_f} = \frac{10 \times 0,9925}{0,09} = 110 \text{ mE}$$

que seria o valor do poder tampão para o qual a diferença $\text{pH}_i - \text{pH}_f$ seria de 0,09.

A posterior precipitação do bitartarato de potássio não pode justificar as diferenças encontradas, pois quanto ao pH, a variação seria reforçada, uma vez que o pH_f , instantâneo, verificado logo após a adição de ácido tartárico seria bastante inferior a 3,63 (3,51 no exemplo) e a diminuição de acidez total, resultante da precipitação do bitartarato, seria de certo modo compensada pelo incremento no abaixamento do valor do pH final.

Pato (1967) estabeleceu teoricamente os valores de K_i , tal que

$$K_i = \frac{\sum (\Delta \beta_j)_i^{4,0}}{\sum (\Delta \beta_j)_i^{7,0}}$$

mas a lei da variação de K_i também pode ser obtida experimentalmente de qualquer vinho, pondo

$$K_i = \frac{M (4,0 - \text{pH}_i)}{A_i}$$

e determinando, analiticamente pH_i , A_i e M.

Os valores de K_i assim obtidos podem ser apreciados na Fig. 3, os quais aplicados à equação (13), resolvida em relação a m_t , expressa em gramas de ácido tartárico por 100 litros, e por unidade de acidez total A_i , em gramas de ácido tartárico por litro, dão a quantidade de ácido tartárico a adicionar por hectolitro de mosto ou de vinho.

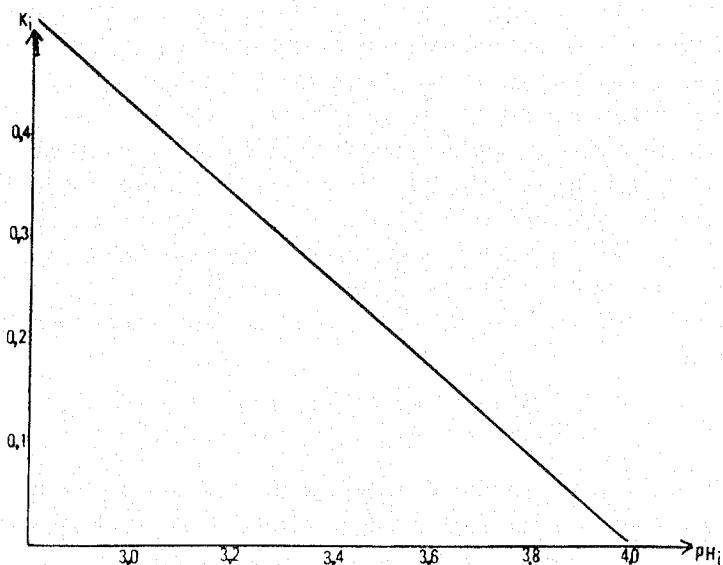


Fig. 3 — Valores de K_i em função de pH_i .
 Valeurs de K_i em fonction de pH_i .

$$(15) \quad a = 199,95 \frac{pH_i - pH_f}{\beta_{tf}} \cdot \frac{K_i}{4,0 \cdot pH_i} \cdot A_i$$

onde

$$a = 199,95 m_t$$

para obter uma variação do pH de pH_i para pH_f (Quadro I).

A acidez total, imediata, resultante da adição de m_t mM/l de ácido tartárico, A_f , será, sendo A_i a acidez do vinho não corrigido

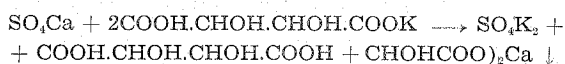
$$(16) \quad A_f = A_i + m_t \beta_{t_{pH 7,0}}$$

Acidificação com gesso

A correcção ácida com gesso ($SO_4Ca, 2H_2O$) é autorizada em alguns países, entre os quais, Portugal, motivo pelo qual, trataremos deste tipo de correcção ácida.

Pato (1971) esclareceu os fundamentos científicos da correcção ácida dos mostos e dos vinhos com gesso, tendo mostrado que nos casos em que o poder tampão do mosto ou do vinho é muito elevado, o gesso pode ser um poderoso auxiliar do ácido tartárico e assim resolver problemas de correcção ácida em que a simples adição do primeiro dificilmente conduziria a resultados satisfatórios. É o caso dos vinhos ou dos mostos de elevado poder tampão que exigem elevados teores de ácido tartárico para obter pequenas variações do pH.

De facto, por cada malécula de gesso que entra na reacção química



tem como contrapartida, a substituição de um mole de ácido tartárico por um mole de ácido sulfúrico. É esta substituição que eleva a acidez real do mosto ou do vinho.

Atendendo a que esta substituição não altera o teor em base forte do mosto ou do vinho tratado, obteve-se a equação que interpreta a correcção ácida com o gesso

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

Como

$$m_g = m_t = m \\ (17) \quad m_g = \frac{M (\text{pH}_i - \text{pH}_f)}{\beta_{sf} - \beta_{tf}}$$

onde

$m_g \rightarrow$ é o número de mM/l de SO_4Ca que reagem;

$m_t \rightarrow$ é o número de mM/l de $(\text{CHOH.COO})_2\text{Ca}$ que precipita;

$\beta_{sf} \rightarrow$ é o coeficiente de carga do ácido sulfúrico correspondente a pH_f .

M , pH_i , pH_f e β_{tf} têm o mesmo significado que lhe foi dado por Pato (1971).

Pondo $c = \frac{m_g}{M} = \frac{m}{M}$, a equação (17) pode tomar a forma

(18)

$$\text{pH}_f = \text{pH}_i - c (\beta_{sf} - \beta_{tf})$$

onde c é a relação entre o número de moles de gesso utilizados para levar um mosto ou um vinho de pH_i a pH_f , e o poder tampão M , expresso em mE/l , a qual é traduzida pela Fig. 4.

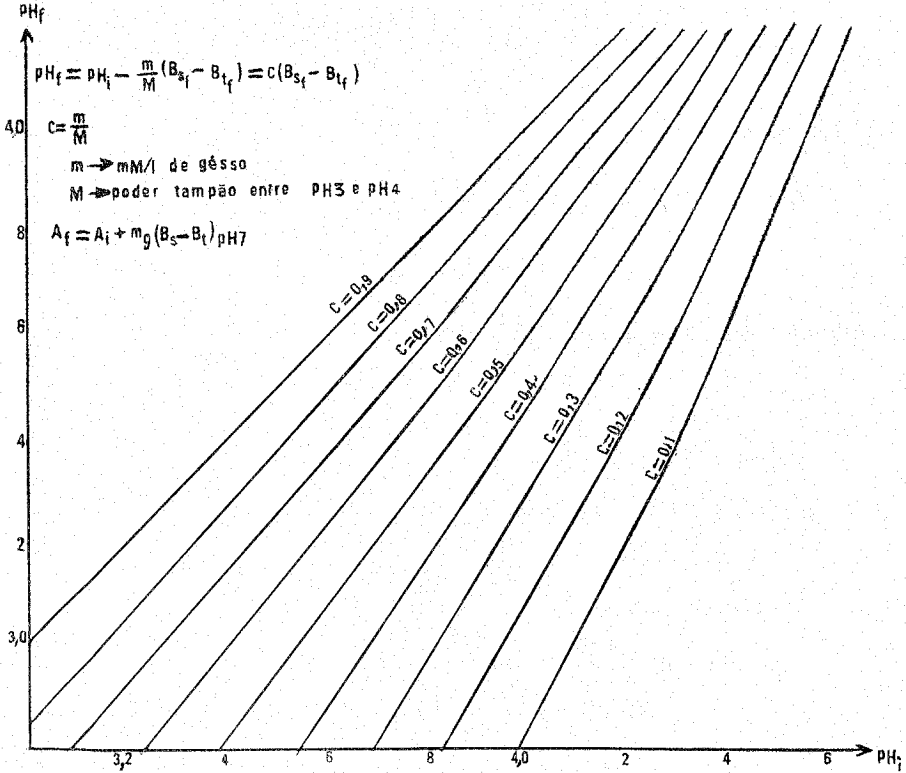


Fig. 4 — Correção ácida com gesso.
 Correction acide avec de la plâtre.

A acidez final ou resultante, será como é evidente

$$(19) \quad A_f = A_i + m (\beta_s - \beta_t)_{\text{pH } 7,0}$$

que nos mostra que $A_f \approx A_i$, pois a $\text{pH } 7,0$ $\beta_s \approx \beta_t$.

Pelo seu interesse prático é ainda considerada a correção ácida mista com ácido tartárico e gesso, utilizados em proporções equimoleculares, que se obtém adicionando tantos moles de ácido tartárico, quantos os moles que precipitam sob a forma de tartarato neutro de cálcio.

Por raciocínio análogo, ao feito para a correcção ácida só com gesso, este tipo de correcção resulta da adição da componente $m_t \beta_{tf}$ à equação (17), donde

$$(20) \quad m = m_t = m_g = \frac{M (pH_i - pH_f)}{\beta_{sf}}$$

e portanto

$$(21) \quad pH_f = pH_i - c \beta_{sf}$$

$$\text{com } c = \frac{m}{M}$$

equação que é traduzida pela Fig. 5.

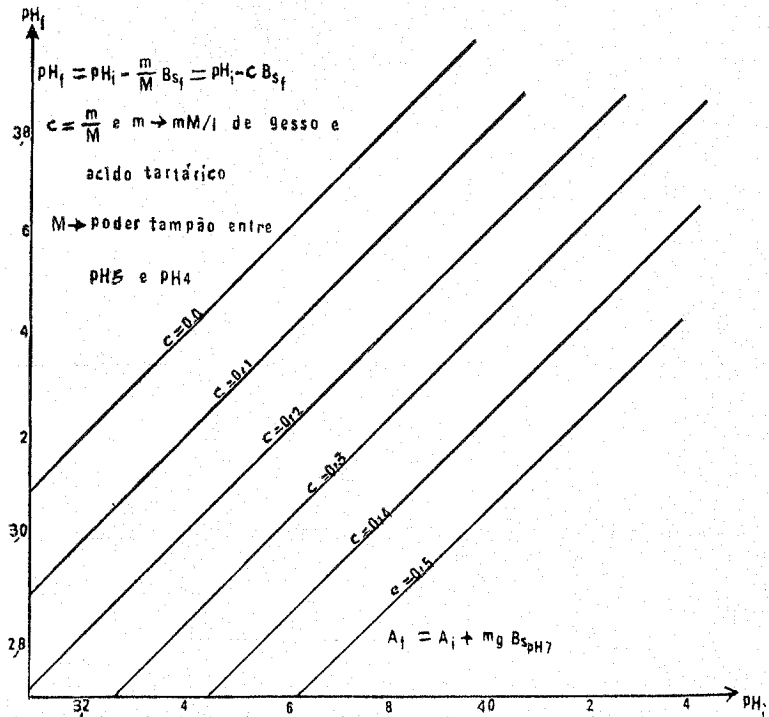


Fig. 5 — Correcção ácida com «gesso + ácido tartárico» em proporções equimoleculares.

Correcção acide avec «de la plâtre + de l'acide tartrique» en proportions moléculaires égales.

A acidez total resultante será

$$(22) \quad A_f = A_i + m \beta_{s, \text{pH } 7,0} = A_i + 2m$$

Se M, o poder tampão, for estimado por $M = \frac{K_i}{\text{pH}_i - \text{pH}_f} A_i$, obtém-se a tabela do Quadro II, pela qual se pode avaliar as quantidades de ácido tartárico e gesso a empregar conjuntamente para obter uma dada variação de pH.

A. DESACIDIFICAÇÃO

A desacidificação dos mostos e dos vinhos pode obter-se:

- a) pelo lote com mostos ou vinhos menos ácidos;
- b) por via química: CO_3HK , CO_3K_2 , CO_2Ca e $\text{CHOH.CHOH.}(\text{COO})_2\text{K}_2$.

Actualmente só os três primeiros produtos são utilizados como desacidificantes. O tartarato neutro de potássio caiu em desuso pelo que não o consideraremos.

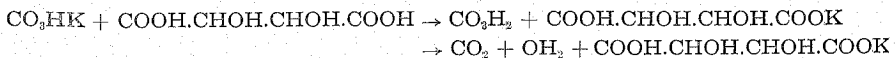
Desacidificação com mostos ou vinhos menos ácidos

A desacidificação pelo lote, apresenta os mesmos aspectos que os referidos para a acidificação. Só que aqui pretende-se corrigir o excesso de acidez, enquanto que no primeiro caso se pretendia corrigir a falta de acidez.

Desacidificação com CO_3HK e CO_3K_2

Quando se junta CO_3HK a um vinho ou a um mosto, pode-se admitir que ele vai reagir com o ácido tartárico, segundo a equação

(23)



Isto é, a adição do CO_3HK equivale à adição de uma base forte K^+ .

— Os valores da tabela correspondem a

$$199,95 \times \frac{\text{pH}_i - \text{pH}_f}{\beta_{sf}} \times \frac{K_i}{4,0 - \text{pH}_i} \times 1$$

para o ácido tartárico, e

$$228,28 \times \frac{\text{pH}_i - \text{pH}_f}{\beta_{sf}} \times \frac{K_i}{4,0 - \text{pH}_i} \times 1$$

para o gesso.

— O peso do gesso é referido à fórmula química $\text{SO}_4\text{Ca}, 2\text{H}_2\text{O}$.

— Os números superiores referem-se ao gesso e os outros ao ácido tartárico (entre parêntesis).

— Para corrigir um vinho ou um mosto 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.

— *Les valeurs du tableaux ont la correspondance*

$$199,95 \times \frac{\text{pH}_i - \text{pH}_f}{\beta_{sf}} \times \frac{K_i}{4,0 - \text{pH}_i} \times 1$$

pour l'acide tartrique, et

$$228,28 \times \frac{\text{pH}_i - \text{pH}_f}{\beta_{sf}} \times \frac{K_i}{4,0 - \text{pH}_i} \times 1$$

pour de la plâtre.

— *Le poids de la plâtre correspond a $\text{SO}_4\text{Ca } 2\text{H}_2\text{O}$.*

— *Les chiffres superieurs sont de la plâtre et les autres sont de l'acide tartrique.*

— *Pour effectuer la correction acide d'un moût ou d'un vin de pH_i pour pH_f on fait la multiplication des chiffres trouvés sur l'intersepction de pH_i avec pH_f , pour l'acidité totale A_i , exprimée en g/l de l'acide tartrique. Nous obtenous, ainsi, les grammes de l'acide tartrique et de la plâtre a employer por 100 litres de moût ou de vin.*

Ex.: Un moût ou un vin de pH_i 3,5 et $A_i = 6,0$ g/l. Nous voulons effectuer la correction acide pour pH 3,3.

a) *acide tartrique* $9,2 \times 6,0 = 55,2 \text{ g}$

b) *de la plâtre* $10,5 \times 6,0 = 63,0 \text{ g}$

A variação do pH será dada, em primeira instância, por

$$(24) \quad \text{pH}_f = \text{pH}_i + \frac{b_s}{M} = \text{pH}_i + \frac{K^+}{M}$$

$$\text{com } b_s = K^+$$

Numa segunda fase encontramos-nos em presença duma solução saturada ou sobresaturada de bitartarato de potássio, e tanto mais, quanto pH_f estiver próximo de pH 3,63. A precipitação do bitartarato vai influir no pH_f da seguinte forma:

Se $\text{pH}_f < 3,63$, a precipitação do bitartarato vai fazer baixar o pH, isto é, contraria a acção do CO_3HK , diminuindo-lhe a sua eficácia.

Se $\text{pH}_f > 3,63$, o pH eleva-se, isto é, a precipitação do bitartarato vai reforçar a acção do CO_3HK .

Se $\text{pH}_f = 3,63$, a precipitação não altera o pH. O CO_3HK actua apenas como base forte.

O efeito da desacidificação pelo CO_3HK , como base forte, pode ser apreciado na Fig. 6 e a posterior acção da precipitação do bitartarato de potássio na Fig. 7.

Se em vez de se utilizar CO_3HK se empregar CO_3K_2 o aspecto é o mesmo, só a acção será dupla.

Quanto à variação da acidez total será

$$(25) \quad A_f = A_i - m,$$

para o CO_3HK

e

$$(26) \quad A_f = A_i - 2m,$$

para o CO_3K_2

sendo m o número de mM de CO_3HK ou de CO_3K_2 , utilizados na desacidificação. Isto na 1.^a fase, porquanto a posterior precipitação do bitartarato de potássio alterará estes valores no sentido já definido para o pH.

O CO_3K_2 embora mais eficiente, por cada molécula utilizada, do que o CO_3HK , emprega-se menos, porque deixa no mosto ou no vinho, um certo gosto a lexívia, o que pode ser atenuado, utilizando-o, na sua dupla acção, apenas em metade do mosto ou do vinho, e adicionando-lhe a outra parte não desacidificada e fresca.

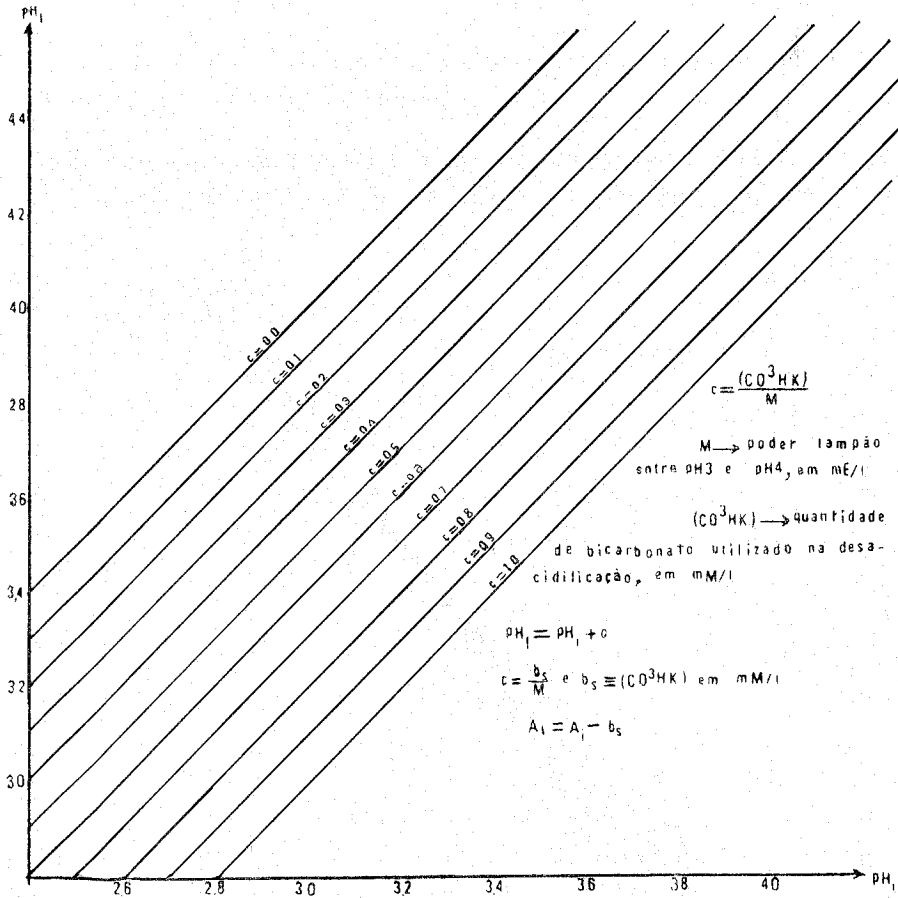


Fig. 6 — Desacidificação com CO_3HK . Valores de pH_f em função de pH_i e de $c = \frac{m_t}{M}$.

Desacidification avec CO_3HK . Valeurs de pH_f en fonction de pH_i et de $c = \frac{m_t}{M}$.

A acção do CO_3HK como a do CO_3K_2 , é mais neutralizante do que desacidificante, pois, neste sentido, só actua, indirectamente, pela precipitação do bitartarato de potássio.

Desacidificação com CO_3Ca

A desacidificação com CO_3Ca , pode ser interpretada quimicamente pela reacção

(27)



Estequiometricamente, por cada mole de CO_3Ca que intervém na reacção, precipita um mole de ácido tartárico. Isto é, o

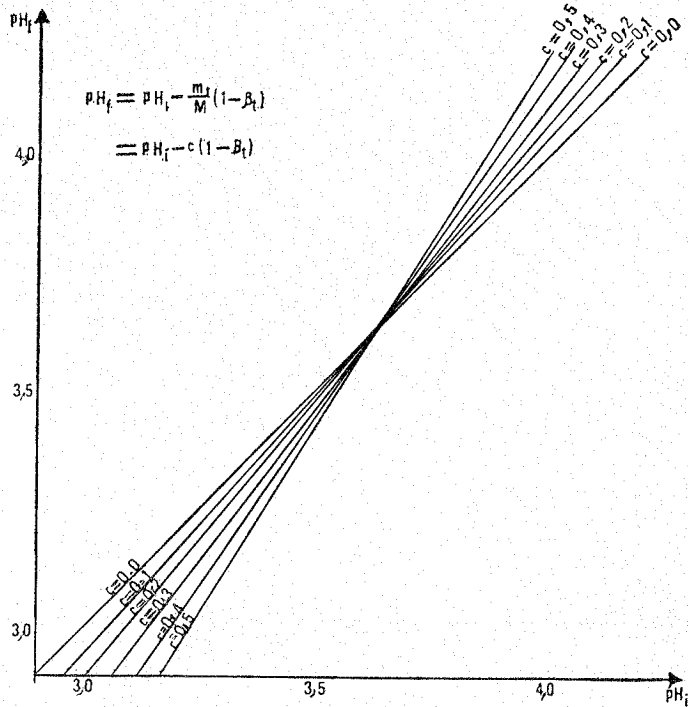


Fig. 7 — Influência da precipitação de m_t mM/l de bitartarato de potássio em função da relação $\frac{m_t}{M}$ na variação do pH.

Influence de la precipitation de m_t mM/l de tartarate acide de potasse en fonction de la relation $\frac{m_t}{M}$ dans la variation du pH.

CO_3Ca exerce sobre o mosto ou o vinho uma acção exactamente inversa à da correcção ácida com ácido tartárico (Fig. 8).

O quantitativo de base forte não é alterado, pois todo o cálcio adicionado precipita sob a forma de tartarato neutro de cálcio.

Há contudo uma diferença fundamental em relação à desacidificação com CO_3HK ou CO_3K^2 . Estes desacidificantes não alteram, pelo menos na 1.ª fase, o quantitativo de ácidos orgânicos presentes no mosto ou no vinho, enquanto que o CO_3Ca

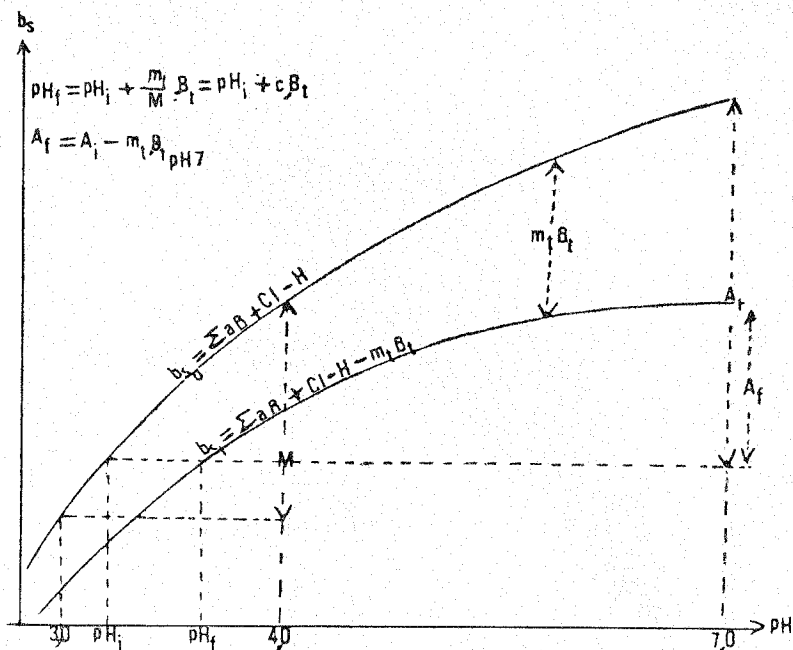


Fig. 8 — Desacidificação com $m = m_t$ mM/l de CO_3Ca .
Désacidification avec $m = m_t$ mM/l de CO_3Ca .

faz desaparecer o ácido tartárico, quase quantitativamente, mE a mE.

Donde, e atendendo a (Pato, 1971)

$$\text{pH}_f - \text{pH}_i = \frac{m_t}{M} \beta_{tf}$$

e portanto

$$(28) \quad \text{pH}_f = \text{pH}_i + c \beta_{tf}$$

$$\text{com } c = \frac{m_t}{M}$$

(29)

$$A_f = A_i - m(\text{CO}_3\text{Ca}) \beta_{t(\text{pH}7,0)} = A_i - m(\text{CO}_3\text{Ca}) \beta_{t(\text{pH}7,0)}$$

para valores de $0 \leq c \leq 1,0$ a expressão é traduzida pela Fig. 9.

Agora se compararmos a eficiência da desacidificação pelo CO_3HK , em conjunto com o CO_3Ca , poderemos dizer que o CO_3HK age especialmente como neutralizante, enquanto que o CO_3Ca actua como verdadeiro desacidificante, pela remoção do ácido tartárico.

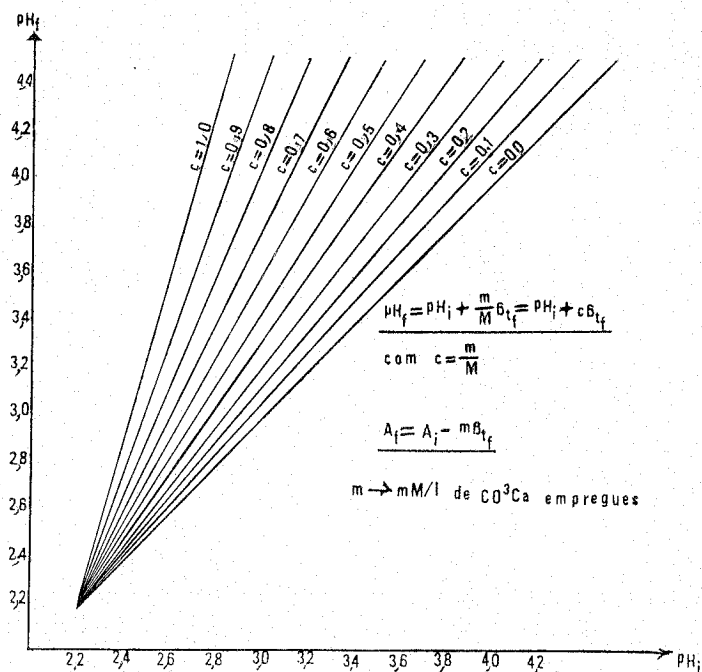


Fig. 9 — Desacidificação em CO_3Ca . Valores de pH_f em função de pH_i , m e M . Acidez total resultante.

Desacidification avec CO_3Ca . Valeurs de pH_f en fonction de pH_i , m et M . Acidité totale finale.

A influência na acidez de titulação, é, para iguais variações de pH (e só assim tem significado a comparação) maior no caso do CO_3Ca , resultando daí uma acidez de titulação menor, pois devido ao empobrecimento do vinho em ácido tartárico, o poder tampão baixa em todos os pontos da curva de titulação.

A Fig. 10 mostra comparativamente a acção do CO_3HK e do CO_3Ca , no pH, a diferentes níveis de concentração.

Um dos inconvenientes apontados ao CO_3Ca é tirar só o ácido tartárico do vinho ou do mosto, enquanto que o ácido málico permanece quase na totalidade.

Uma forma de actuar em que este inconveniente é minimizado, é juntar de uma vez a quantidade de CO_3Ca necessária para levar o pH a pH 4,5 misturado com cristais de tartaromalato de cálcio. A este pH e nestas condições dá-se uma

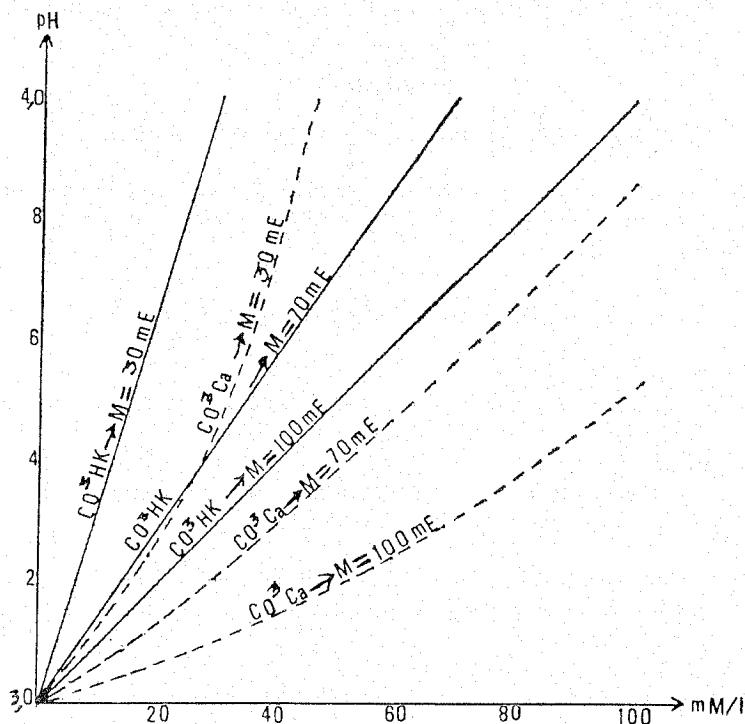


Fig. 10 — Variação do pH, em função de M, na desacidificação com CO_3HK e CO_3Ca . (M poder tampão entre pH 3,0 e pH 4,0).

Variation du pH, en fonction de M, dans la désacidification avec CO_3HK et CO_3Ca . (M pouvoir tampon entre pH 3,0 et pH 4,0).

precipitação conjunta, e em proporções equimoleculares, dos ácidos tartárico e málico, sob a forma de um sal duplo de cálcio, mantendo assim o mosto (ou o vinho) uma composição ácida mais harmoniosa. Uma melhoria técnica consegue-se aplicando este tipo de desacidificação a metade do produto e lotando-o a seguir com a outra metade não tratada.

RÉSUMÉ

Nouveaux concepts sur la correction acide des mûts et des vins

L'auteur, en partant des études faits sur la correction acide des mûts et des vins, a établi une mise au-point sur l'affaire, et il a éclairci certains aspects particuliers de l'acidification et de la desacidification.

SUMMARY

News aspects on musts and wines acide correction

The author, taking out off papers about must and wines acide correction, found a just balance and threw light on certains aspects of the subject.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Berg, H. W. & R. M. Keefer
1959 Analytical determination of tartrate stability in Wine. II — Calcium Tartrate. *Am. J. Enol. Vitic.*, **10**: 105-109.
- Castino, M.
1977 Su la disacidificazione e l'acidificazione dei vini. *Ann. del Istituto Sperimentale per l'Enologie*. **8**: 167-179.
- Michod, J.
1958 Nouvelles expériences sur la désacidification chimique des mûts et des vins blancs. *Revue Romande d'Agric. de Vitic. et d'Arboric.* **7**: 55-57.
- Munyon, J. R. & C. W. Nagel
1977 Comparison of methods of deacidification of must and wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **28** (2): 79-87.
- Nagel, C. W., L. T. Johnson & G. H. Carter
1975 Investigation of methods for adjusting the acidity of wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **26** (1): 12-17.
- Pato, M. A. S.
1971 O gesso na correção ácida dos mostos e dos vinhos. *Vin. Port. Doc. Série II*, **5** (5): 1-13.
1976 O ácido tartárico na correção ácida dos mostos e dos vinhos. *Vin. Port. Doc. Série II*, **3** (4): 1-25.
- Rici, J. E.
1952 *Hydrogen ion concentration*. Princeton University Press. Princeton, New Jersey, U. S. A.
- Steele, J. T. & R. E. Kunkee,
1978 Deacidification of must from Western United States by the calcium double — Salt precipitation process. *A. J. Enol. Vitic.* **29** (3): 153-160.