

O ÁCIDO TARTÁRICO NA CORRECÇÃO ÁCIDA  
DOS MOSTOS E DOS VINHOS (1)

POR

MANUEL AUGUSTO DA SILVA PATO

Junta Nacional do Vinho

ÍNDICE

I — A CORRECÇÃO ÁCIDA DOS MOSTOS E DOS VINHOS . . . . .	1
1 — Generalidades . . . . .	1
2 — Qual a acidez que mais convém . . . . .	2
II — EQUACIONAMENTO . . . . .	3
1 — A correcção ácida pelo ácido tartárico . . . . .	3
2 — Definição de M, coeficiente angular médio de $b_{s_0}$ no intervalo pH 3,0 a pH 4,0 . . . . .	8
3 — Cálculo de M e sua lei geral de variação . . . . .	11
III — TABELAS . . . . .	15
IV — A PRECIPITAÇÃO DO BITARTARATO DE POTÁSSIO. SUA INFLUÊNCIA NO PH . . . . .	19

I — A CORRECÇÃO ÁCIDA DOS MOSTOS E DOS VINHOS

I — 1 *Generalidades* — A composição química dos mostos e dos vinhos varia com o complexo casta × porta-enxerto, donde provêm, com as características dos solos onde as vinhas

(1) Extracto do trabalho realizado no Gabinete de Estudos da J. N. V. em 1966, com o título: «A Correcção Ácida dos Mostos e dos Vinhos — Alguns aspectos teórico-práticos».

Recebido para publicação em 10/1/67.

estão instaladas, com o ambiente climático que presidiu aos fenómenos da maturação e, ainda, com o estado de maturação com que as uvas são colhidas. Os vinhos são, por sua vez, profundamente afectados pelas técnicas empregadas na vinificação.

Sujeitos a todos estes factores de variação, os vinhos podem apresentar condições de conservação perfeitamente diferenciadas. Um dos factores mais gravemente afectado é o equilíbrio ácido. A importância deste equilíbrio é tal que, pode-se dizer, regula a vida dos microorganismos do mosto e do vinho e é um elemento que, por si só, modifica sensivelmente as suas características organolépticas.

Duma forma geral, pode-se afirmar que a acidez dos mostos varia com o índice de aridez da região vitícola. Entre nós, como este índice aumenta de Norte para Sul, o equilíbrio ácido-base apresenta, correlativamente, um gradiente de acidez com valores máximos na região dos Vinhos Verdes e mínimos no Alentejo e Algarve.

I — 2 *Qual a acidez que mais convém* — A acidez que mais convém a um mosto ou a um vinho é aquela que, garantindo num mínimo, considerado suficiente, uma evolução biológica sã, imprime ao produto obtido determinadas características organolépticas, garantindo ao mesmo tempo uma fácil conservação.

Algumas destas características são variáveis com o tipo de vinho, mas há uma que é comum a todos: a exigência de boas condições de conservação.

A princípio, considerou-se como garantia de uma boa conservação a existência duma acidez alcalimétrica correspondente a 8 g/l, expressa em ácido tartárico. Mais tarde, verificou-se que a acidez alcalimétrica não era um índice correcto para aferir das condições de conservação dum vinho. Mais propriamente, este poder de conservação deveria ser ligado à concentração hidrogeniônica do meio. Assim, VENTRE (cit. PATO, 1953) admitiu que um pH 3,2 era suficiente. Mais tarde MÁRIO PATO (1953), ao estudar os vinhos de Bairrada, sugeriu que um pH 3,3 era bastante para proteger os nossos vinhos das bactérias da volta e da manite. O autor, a partir da sua observação experimental, crê que o pH capaz de fornecer uma garantia prática suficiente deve estar ligado directamente ao teor alcoólico do vinho.

Assim, para um vinho de 12° bastará um pH 3,4, enquanto para os de 13° um pH 3,5 será suficiente.

A Estação Vitivinícola da Beira-Litoral estabeleceu, em 1933, os fundamentos da correcção ácida baseados na equação base

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

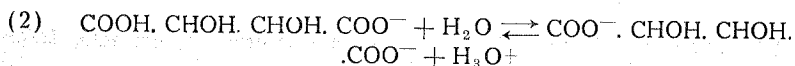
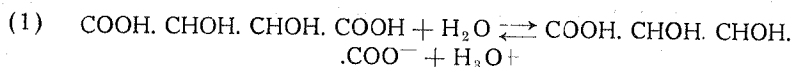
e apresentou pela primeira vez, em 1953, uma tabela de correcção ácida baseada em determinações de pH dos mostos e dos vinhos, que, segundo PATO, (1953, pág. 10 e 11): «não será ainda a última palavra, mas que irá, certamente, prestar bons serviços aos viticultores que queiram e possam servir-se do material necessário para este efeito». Esta tabela que tanto iria influenciar a enologia portuguesa veio publicada na pág. 19 do citado trabalho.

Cabe-nos agora, por imperativo das circunstâncias, retomar este estudo da correcção ácida dos mostos e dos vinhos. Esforçar-nos-emos, tanto quanto possível, para que este trabalho contribua de algum modo para um melhor conhecimento deste problema enológico.

## II — EQUACIONAMENTO

II — 1 *A correcção ácida pelo ácido tartárico* — Quando se adiciona ácido tartárico a um mosto ou a um vinho, ele vai actuar sobre a água, produzindo iões  $\text{H}_3\text{O}^+$ , e combinar-se com as bases que salificam parcialmente os outros ácidos orgânicos mais fracos (ácido málico, nos mostos; ácidos málico, láctico, succínico, etc., nos vinhos), os quais vão, por sua vez, reagir com a água e produzir também iões  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Com a água a acção do ácido tartárico é expressa pelas equações reversíveis:



É a concentração do ião  $H_3O^+$  que define a acidez real ou acidez iónica. Por comodidade, esta acidez é expressa pela notação de SÖRENSEN

$$pH = \log \frac{1}{(H_3O^+)} \quad (1)$$

e nela se verifica que, quando  $H_3O^+$  aumenta, o pH baixa de valor e vice-versa. Assim, a acidez real é tanto mais elevada quanto mais baixo for o pH e reciprocamente.

Numa solução aquosa pura, poder-se-ia prever com certo rigor o pH para cada concentração do ácido tartárico, estando os equilíbrios reversíveis (1) e (2) regulados pela 1.<sup>a</sup> e 2.<sup>a</sup> constantes de ionização características do ácido tartárico. Nos mostos e nos vinhos, em virtude de se tratar de soluções mistas de diversos ácidos, o pH não depende só do ácido tartárico.

Em geral, numa solução deste tipo, contendo diversos ácidos fracos e fortes e diferentes bases fortes (desprezam-se as bases fracas, pois nos mostos nos vinhos a sua acção é praticamente nula), o equilíbrio é dado pela expressão (RICCI, 1952):

(3)

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

onde:

$b_s$  — representa a concentração total de todas as bases fortes existentes ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ , etc.) expressas em mE/l;

$H$  — exprime a concentração dos iões  $H_3O^+$ , em mE/l;

$a_s$  — define a concentração dos ácidos fortes. No caso presente será a concentração do  $HCl$ , pois o  $H_2SO_4$ , no tratamento que damos à expressão (3), é tomado como ácido fraco, embora a 1.<sup>a</sup> constante pudesse levar-nos a incluir metade da molécula como  $a_s$ ;

---

(1) Por definição  $pH = \log \frac{1}{(H^+)}$ . Esta expressão é, contudo, idêntica à do texto, pois  $(H_3O^+)$  não é mais do que a forma hidratada de  $(H^+)$ .

$\sum a\beta$  — é a soma dos produtos das concentrações dos diferentes ácidos fracos, em mM/l, pelos respectivos coeficientes de carga, dependentes das constantes de dissociação características e da concentração de  $H_3O^+$ .

Desta forma, de acordo com a constituição dos mostos e dos vinhos, substituímos  $a_s$  por Cl e a expressão (3) ficará:

(4)

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

Se juntarmos a um mosto ou a um vinho  $m_t$  mM/l de ácido tartárico e designarmos por  $b_{s_0}$  e  $b_{s_1}$  o valor pontual da expressão (4), antes e depois da adição de ácido tartárico, teremos:

$$b_{s_0} = \sum a \beta + Cl - H$$

$$b_{s_1} = \sum a \beta + Cl - H + m_t \beta_t$$

Ora, como  $\sum a \beta + Cl - H$  se mantém constante ponto por ponto, teremos

(5)

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

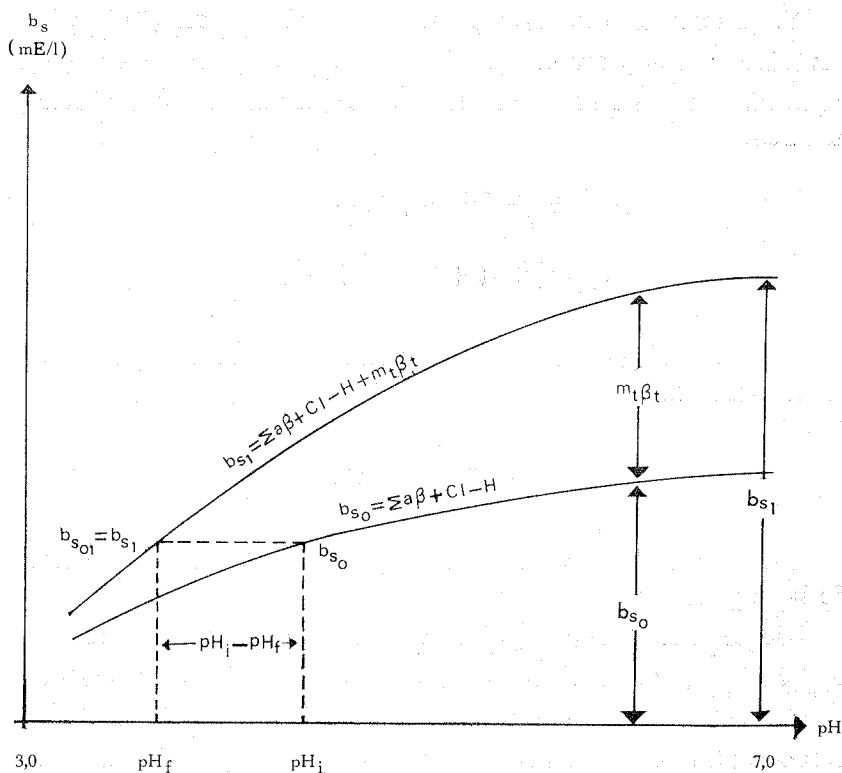
que nos mostra que para cada H o valor pontual de  $b_{s_1}$  difere de  $b_{s_0}$  apenas em  $m_t \beta_t$ .

Se  $pH_i$  for o valor do pH correspondente a um valor particular  $b_{s_{01}}$  de  $b_{s_0}$  (o valor de  $b_{s_0}$  do mosto ou do vinho antes da correção ácida), o pH resultante da adição de  $m_t$  milimoles de ácido tartárico,  $pH_f$ , o pH do novo equilíbrio, será dado pela intercepção da paralela ao eixo dos ppHH que passa pelo valor  $b_{s_{01}}$  de  $b_{s_0}$ , correspondente a  $pH_i$ , com a curva de  $b_{s_1} = b_{s_0} + m_t \beta_t$  (Gráfico 1), uma vez que  $b_{s_{01}}$  permanece constante.

Para exemplificar, consideremos um mosto da região de Palmeira, cuja composição apresentamos a seguir:

Ácido tartárico . . . . .	30,0 mM/l
» málico . . . . .	15,0 »
» fosfórico . . . . .	4,0 »
» sulfúrico . . . . .	2,0 »
» clorídrico . . . . .	2,5 »

e submetamo-lo à análise pela equação (4), calculando as curvas de  $b_{s_0}$ ,  $b_{s_1}$ ,  $b_{s_2}$  e  $b_{s_5}$ , correspondentes à adição ao referido mosto de 0-1-2 e 5 g/l de ácido tartárico (Quadro I).



Gráf. 1 — Determinação do pH final ( $pH_f$ ) com que fica um mosto ou um vinho de pH inicial ( $pH_i$ ) e base forte  $b_{s_{01}}$ , após ter sido corrigido com  $m_t$  mM/l de ácido tartárico,

Tomando  $b_s$  como ordenada e o eixo dos ppHH como abcissa, tracemos com os valores do Quadro I, as curvas de  $b_{s_0}$ ,

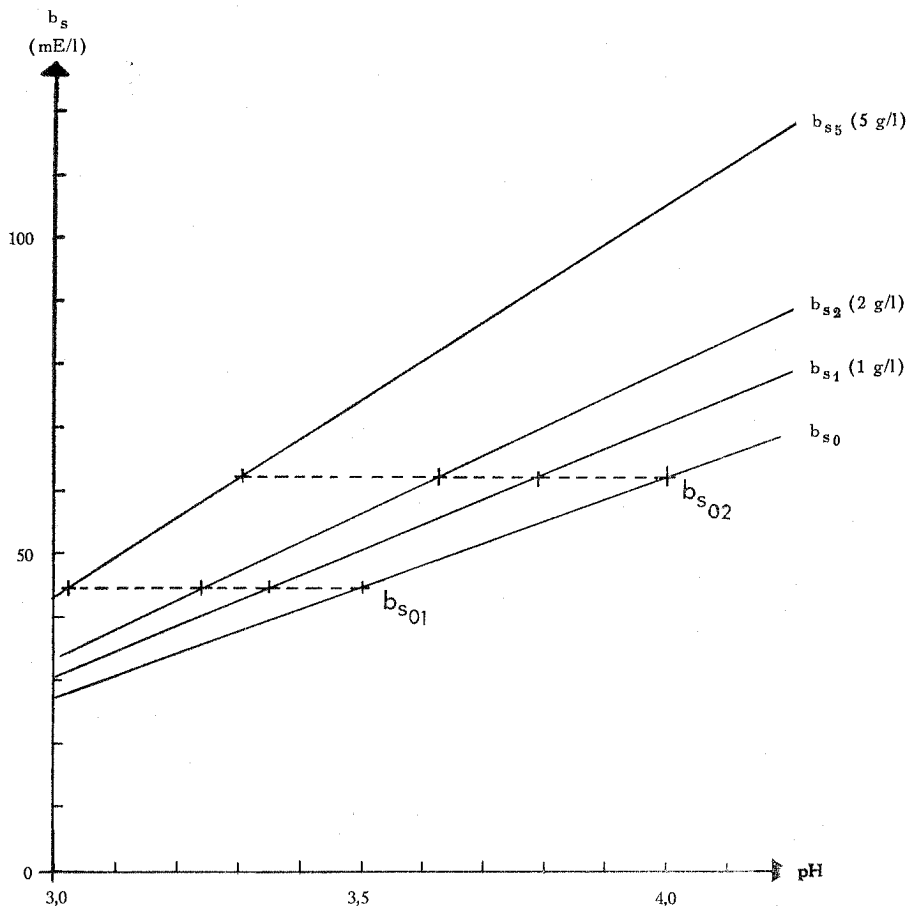
QUADRO I

Cálculo das curvas de  $b_{s_0}$ ,  $b_{s_1}$ ,  $b_{s_2}$  e  $b_{s_5}$ , pela equação  $b_s = \sum a \beta + Cl - H$ ,  
correspondentes à adição a um mosto de Palmela de 0-1-2 e 5 g/l  
de ácido tartárico

pH . . . . .	3,0	3,5	4,0	6,0	7,0	
Ácido tartárico do mosto . . . . .	14,2	26,1	38,7	59,5	60,0	
Ácido tartárico do mosto + 1 g/l de ácido tartárico . . . . .	17,4	31,9	47,3			
Ácido tartárico do mosto + 2 g/l de ácido tartárico . . . . .	20,6	37,7	55,9			
Ácido tartárico do mosto + 5 g/l de ácido tartárico . . . . .	30,0	55,1	81,7			
Ácido málico . . . . .	4,4	8,7	13,2	28,8	29,8	
Ácido fosfórico . . . . .	3,7	3,9	4,0	4,7	6,6	
Ácido sulfúrico . . . . .	3,9	4,0	4,0	4,0	4,0	
Ácido clorídrico . . . . .	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	
$\sum a \beta + Cl$ . . . . .	28,7	45,2	62,4	99,2	102,9	
H . . . . .	1,0	0,3	0,1	—	—	
$b_s$ (mE/l)	$b_{s_0}$	27,7	44,9	62,3	99,2	102,9
	$b_{s_1}$	30,9	50,7	70,9		
	$b_{s_2}$	34,1	56,5	79,5		
	$b_{s_5}$	43,5	73,9	105,3		

$b_{s_1}$ ,  $b_{s_2}$  e  $b_{s_5}$ , atendendo apenas ao intervalo entre pH 3,0 e pH 4,0 (Gráfico 2). Na curva de  $b_{s_0}$  consideremos os valores  $b_{s_{01}}$  e  $b_{s_{02}}$  correspondentes a  $pH_{i_1}$  3,5 e a  $pH_{i_2}$  4,0, que seriam os valores de  $b_{s_0}$ , se o mosto tivesse os ppHH respectivos, e determinemos os pontos de intercepção das paralelas ao eixo dos ppHH que passam pelos pontos  $b_{s_{01}}$  e  $b_{s_{02}}$  com as curvas de  $b_{s_1}$ ,  $b_{s_2}$  e  $b_{s_5}$ . Estas intercepções definem os valores pontuais destas curvas correspondentes aos ppHH com que o mosto ficará após a correcção com 1-2 e 5 g/l de ácido tartárico, uma vez que os valores de  $b_{s_{01}}$  ou  $b_{s_{02}}$  permanecem inalteráveis.

Transpondo os valores de pH encontrados e marcando-os num sistema de eixos de ordenada — ácido tartárico, (g/l) —, obteremos a lei geral de variação do pH, para este mosto, cor-



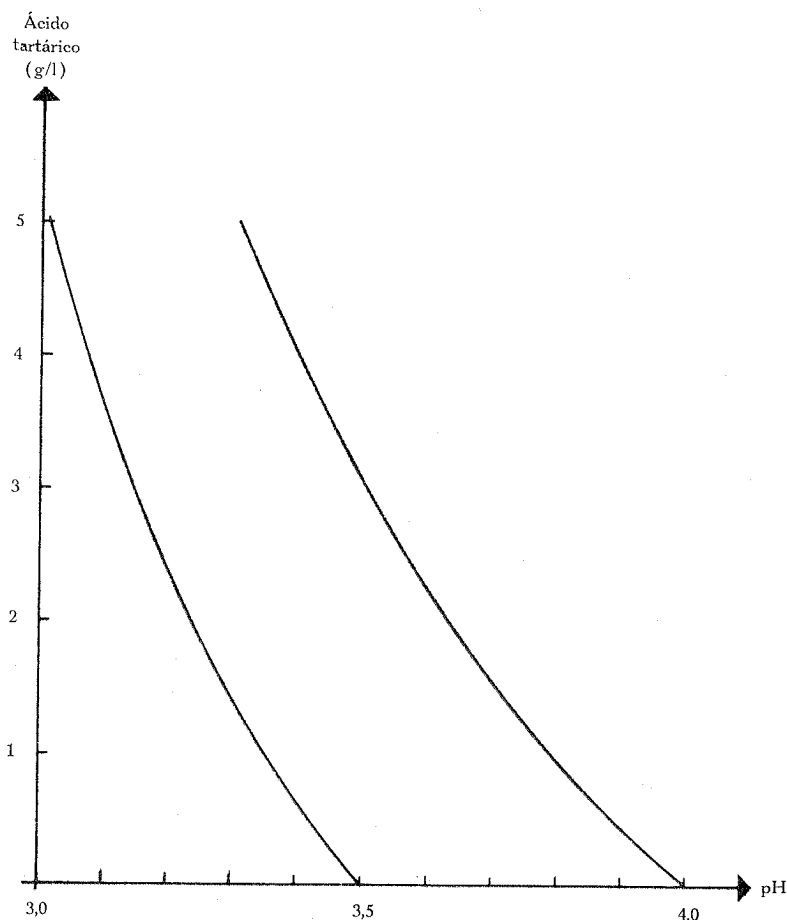
Gráf. 2 — Curvas de  $b_{s_0}$ ,  $b_{s_1}$ ,  $b_{s_2}$  e  $b_{s_5}$  correspondentes à adição de 0-1-2-5 g/l de ácido tartárico a um mosto de Palmela.

respondente a uma adição contínua de ácido tartárico de 0 a 5 g/l (Gráfico 3), se ele tiver os ppHH iniciais  $pH_{i_1}$  3,5 ou  $pH_{i_2}$  4,0.

II — 2 *Definição de M, coeficiente angular médio de  $b_{s_0}$ , no intervalo pH 3,0 a pH 4,0* — Atendendo a que a curva de  $b_{s_0} = \sum a \beta + Cl - H$ , nos mostos e nos vinhos, é sensível-



mente uma recta, no intervalo pH 3,0 a pH 4,0, no estudo da correcção ácida, podemos tomá-la como tal, pois o erro cometido é suficientemente pequeno para que possa ser desprezado. Desta



Gráf. 3 — Variação dos valores de pH num mosto de Palmela, com pHH iniciais de 3,5 e 4,0, para uma adição contínua de ácido tartárico de 0 a 5 g/l.

forma, podemos falar do coeficiente angular  $M$  da curva de  $b_{s_0}$  no referido intervalo, o qual é expresso numéricamente em mE/l, e exprime a diferença do valor de  $b_{s_0}$  entre pH 3,0 e pH 4,0.

Este valor de  $M$ , assim definido, caracteriza com bastante precisão o «poder tampão» do mosto ou do vinho no referido intervalo e, como tal, está intimamente ligado à resistência

que o mosto ou o vinho oferecem à variação do pH pela adição duma determinada quantidade de ácido tartárico.

Se for  $M$  o coeficiente angular de  $b_{s_0}$ , entre pH 3,0 e pH 4,0, a equação de  $b_{s_0}$ , tomada como uma recta neste intervalo, passa a ter a seguinte forma:

(6)

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

De (5) e (6), teremos:

(7)

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

Consideremos dois valores particulares de  $b_{s_0}$ ,  $b_{s_{01}}$  correspondente a  $\text{pH}_{i_1}$  3,5 e  $b_{s_{02}}$  correspondente a  $\text{pH}_{i_2}$  4,0. Isto é, os valores  $b_{s_{01}}$  e  $b_{s_{02}}$  seriam os valores de «base forte» do mosto ou do vinho que tivesse os ppHH respectivos.

De (6)

$$b_{s_{01}} = 3,5 M - 3 M = 0,5 M$$

$$b_{s_{02}} = 4,0 M - 3 M = M$$

Determinemos agora os valores de pH para os quais  $b_{s_1} = b_{s_{01}}$  e  $b_{s_1} = b_{s_{02}}$ . Teremos:

para  $\text{pH}_{i_1}$  3,5

$$0,5 M = M(\text{pH}) - 3 M + m_t \beta_t$$

(8)

$$3,5 M = M(\text{pH}) + m_t \beta_t$$

para  $\text{pH}_{i_2}$  4,0

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

(9)

$$4,0 M = M(\text{pH}) + m_t \beta_t$$

De (8) e (9), por generalização

(10)

$$m_t = \frac{M (\text{pH}_i - \text{pH}_f)}{\beta_t}$$

onde:

- $m_t$  — é o número de mM/l, de ácido tartárico, necessário para que o mosto ou o vinho passe de  $\text{pH}_i$  a  $\text{pH}_f$ ;
- $M$  — é o coeficiente angular de  $b_{s_0}$  entre  $\text{pH } 3,0$  e  $\text{pH } 4,0$ ;
- $\text{pH}_i$  — é o  $\text{pH}$  do mosto ou do vinho antes de qualquer correcção ácida;
- $\text{pH}_f$  — é o  $\text{pH}$  final do mosto ou do vinho após ter sido corrigido com  $m_t$  mM/l de ácido tartárico;
- $\beta_{t_f}$  — é o coeficiente de carga do ácido tartárico correspondente a  $\text{pH}_f$ .

De (10), teremos a expressão:

(11)

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

que nos mostra que:

a) a diferença  $\text{pH}_i - \text{pH}_f$  é tanto maior para um certo valor de correcção ácida, quanto  $M$  for menor. Como  $M$  aumenta dos vinhos pouco ácidos para os muito ácidos, podemos dizer que a eficiência do ácido tartárico vai diminuindo à medida que o mosto ou o vinho se aproxima da acidez real mais conveniente;

b) para um determinado valor de  $M$ , a diferença  $\text{pH}_i - \text{pH}_f$  será, para uma dada quantidade de ácido tartárico adicionada, tanto maior quanto o  $\text{pH}_f$  for mais elevado. Isto é, a eficiência do ácido tartárico vai baixando progressivamente de  $\text{pH } 4,0$  para  $\text{pH } 3,0$ .

Os Gráficos 4, 5 e 6 mostram-nos claramente a influência de  $M$  na eficiência do ácido tartárico na correcção ácida.

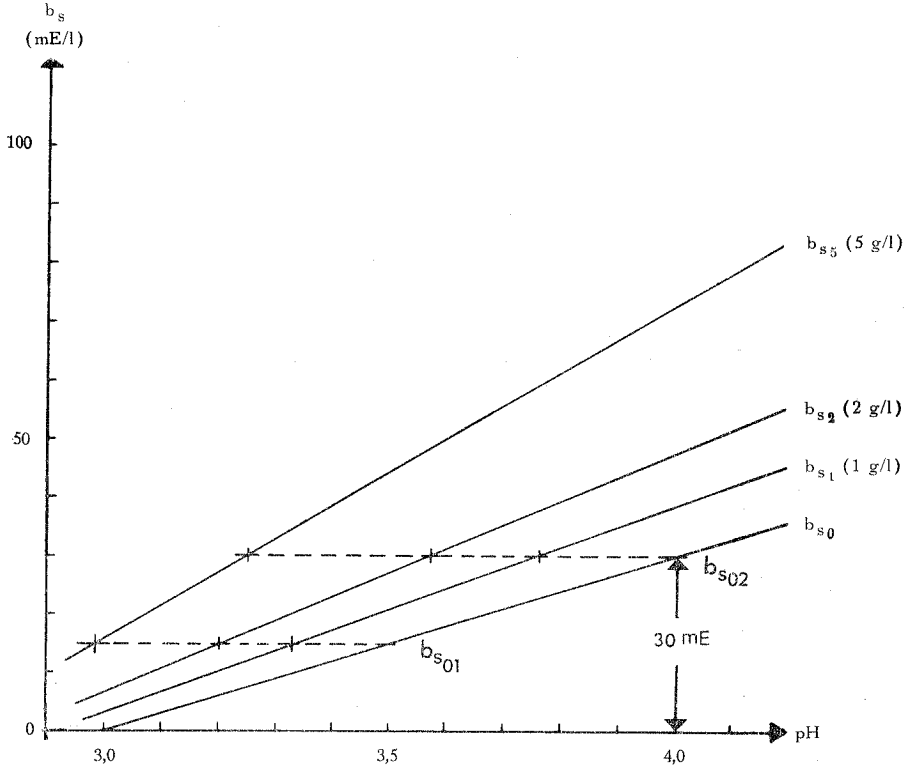
O Gráfico 4 foi construído para um valor de  $M = 30$  e o Gráfico 5 para  $M = 60$ . Em todos eles se nota, também, como a posição do  $\text{pH}_f$  final influi na diferença  $\text{pH}_i - \text{pH}_f$ .

II — 3 *Cálculo de M e sua lei geral de variação* — Dada a influência de  $M$  na correcção ácida dos mostos e dos vinhos, interessa-nos determinar a sua ordem de grandeza e a sua lei geral de variação.

Consideremos um mosto ou um vinho de pH compreendido entre pH 3,0 e pH 4,0. Do Gráfico 7 e em virtude da curva de  $b_s$ , no referido intervalo, ser praticamente uma recta, conclui-se que

(12)

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



Gráf. 4 — Variação do pH para uma correcção ácida de 1-2-5 g/l de ácido tartárico para um mosto ou um vinho de  $M = 30$ ,  $\text{pH}_{i_1}$  3,5 e  $\text{pH}_{i_2}$  4,0.

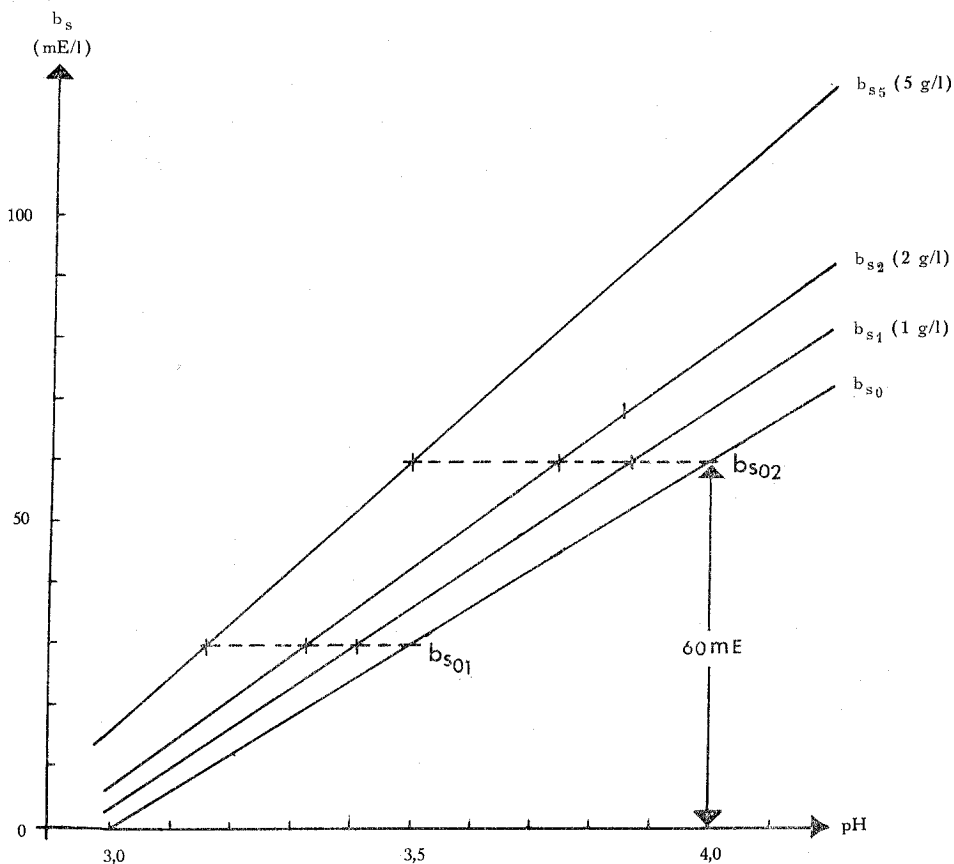
onde  $x$  representa o número de mE/l de base forte consumidos numa titulação dos ácidos do mosto ou do vinho entre  $\text{pH}_i$  e pH 4,0

No mesmo gráfico verifica-se ainda

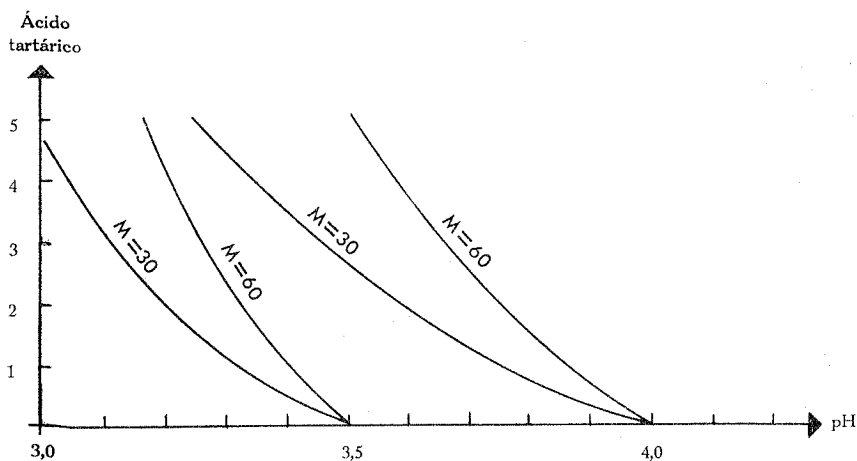
$$x + H_4 - H_i = \sum a_j (\Delta \beta_j)_{4,0}^i \approx a_m \sum (\Delta \beta_j)_{4,0}^i$$

e

$$A + H_7 - H_i = \sum a_j (\Delta \beta_j)_{7,0}^i \approx a_m \sum (\Delta \beta_j)_{7,0}^i$$

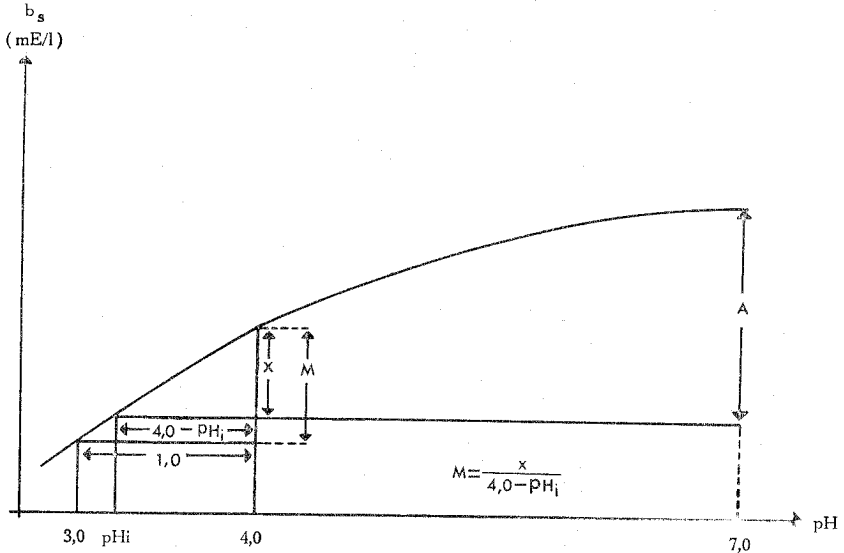


Gráf. 5 — Variação do pH para uma correção ácida de 1-2-5 g/l de ácido tartárico para um mosto ou um vinho de  $M = 60$ ,  $pH_{i1}$  3,5 e  $pH_{i2}$  4,0.



Gráf. 6 — Influência de  $M$  sobre a eficiência do ácido tartárico na correção ácida, verificada a dois níveis: pH 3,5 e pH 4,0.

onde  $H_4$ ,  $H_7$ ,  $H_i$  são as concentrações hidrogeniônicas a pH 4,0, a pH 7,0 e a  $pH_i$ , e  $(\Delta \beta_j)_{4,0}^i$  e  $(\Delta \beta_j)_{7,0}^i$  representam a diferença para cada ácido, entre os coeficientes de carga a pH 4,0 e a pH 7,0



Gráf. 7 — Determinação de M em função do pH inicial do mosto ou do vinho e da acidez alcalimétrica A.

e os respectivos coeficientes a  $pH_i$ , e A é a acidez alcalimétrica, em mE/l, entre  $pH_i$  e pH 7,0.

E assim

(13)

$$x \approx K_i A + C_i$$

com 
$$K_i = \frac{\sum (\Delta \beta_j)_{4,0}^i}{\sum (\Delta \beta_j)_{7,0}^i} \quad \text{e} \quad C_i = H_i (1 - K_i) - H_4$$

A equação (13) pode ser simplificada para a forma

(14)

$$x = K_i A$$

pois o erro cometido na avaliação de M não chega a atingir 0,5 mE.

Os valores calculados para  $K_i$  e  $C_i$  são dados no Quadro II, e foram obtidos considerando que os vinhos têm todos os ácidos do mosto e ainda os ácidos láctico e succínico.

QUADRO II

Valores de  $K_i$  e  $C_i$  em função do  $pH_i$  do mosto ou do vinho

$pH_i$	Mostos		Vinhos	
	$K_i$	$C_i$	$K_i$	$C_i$
3,3	0,310	0,246	0,280	0,261
3,4	0,275	0,189	0,250	0,199
3,5	0,230	0,143	0,220	0,146
3,6	0,198	0,102	0,180	0,106
3,7	0,155	0,069	0,140	0,072
3,8	0,115	0,041	0,105	0,042
3,9	0,057	0,019	0,055	0,019

Deste modo, a equação (10) toma a forma

$$(15) \quad m_t = \frac{pH_i - pH_f}{\beta_{t_f}} \cdot \frac{K_i}{4,0 - pH_i} \cdot A$$

e nela se vê que a quantidade de ácido tartárico a empregar para corrigir um mosto ou um vinho de  $pH_i$  para  $pH_f$  é directamente proporcional à acidez total do mosto ou do vinho.

III — TABELAS

Da equação (15) obtivemos as Tabelas I e II que nos dão as quantidades de ácido tartárico necessárias para levar um mosto ou um vinho, de acidez total A e pH inicial  $pH_i$ , para um pH final  $pH_f$ . Para isso, basta-nos multiplicar o número encontrado na intercepção de  $pH_i$  com  $pH_f$  pela acidez alcalimétrica A, expressa em g/l de ácido tartárico.

TABELA I  
Correcção ácida dos mostos com ácido tartárico

		3,3						
pH <sub>i</sub>	3,4	13,0	3,4					
	3,5	26,4	11,8	3,5				
	3,6	42,2	25,3	11,3	3,6	pH <sub>f</sub>		
	3,7	61,1	41,2	24,6	11,2	3,7		
	3,8	82,1	59,0	39,6	24,2	11,0	3,8	
	3,9	97,7	73,1	52,5	35,9	21,8	10,2	3,9
	4,0	117,4	90,1	67,5	49,0	33,2	21,4	10,0

NOTA — Os valores da Tabela correspondem a

$$199,95 \times \frac{pH_i - pH_f}{\rho_{i_f}} \times \frac{K_i}{4,0 - pH_i} \times 1$$

— Para corrigir um mosto de  $pH_i$  para  $pH_f$ , multiplica-se o número encontrado na intercepção de  $pH_i$  com  $pH_f$  pela acidez total A, expressa em g/l de ácido tartárico. Obtém-se, assim, o número de gramas de ácido tartárico a empregar por hectolitro de mosto a corrigir.

Ex.: Seja um mosto de  $pH_i$  3,6 e acidez total de 4,5 g/l, expressa em ácido tartárico. Pretende-se corrigir o mosto para pH 3,4.

Ácido tartárico a empregar por hectolitro de mosto:  
 $25,3 \times 4,5 \approx 114$  g.



TABELA II

Correcção ácida dos vinhos com ácido tartárico

		3,3						
pH <sub>i</sub>	3,4	11,9	3,4					
	3,5	25,1	11,3	3,5				
	3,6	38,6	23,1	10,3	3,6			
	3,7	55,2	37,2	22,2	10,2	3,7		
	3,8	75,0	53,8	36,2	22,1	10,0	3,8	
	3,9	94,3	70,5	50,7	34,7	21,0	9,8	3,9
	4,0	113,3	87,0	65,1	47,3	32,0	20,7	9,7

NOTA — Os valores da Tabela correspondem a

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

— Para corrigir um vinho de pH<sub>i</sub> para pH<sub>f</sub>, multiplicar o número encontrado na intercepção de pH<sub>i</sub> com pH<sub>f</sub> pela acidez total A, expressa em gramas por litro, de ácido tartárico. Obtém-se, assim, o número de gramas de ácido tartárico a empregar por hectolitro de vinho a corrigir.

Ex.: Seja um vinho de pH<sub>i</sub> 3,7 e acidez total em ácido tartárico de 4,3 g/l. Pretende-se corrigi-lo para pH 3,4.

Ácido tartárico a empregar por hectolitro de vinho:  
 $37,2 \times 4,3 \approx 160 \text{ g.}$

**QUADRO III**

Verificação da precisão do cálculo da correção ácida dos vinhos com ácido tartárico. Confronto da variação realmente observada com a calculada pela expressão.

N.º da amostra	Região	Cor	Acidez total g/l	pH inicial	pH final após ter sido corrigido com (x) g. de ácido tartárico/litro									
					1		2		3		4		5	
					Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
1	Colares	Tinto	6,3	3,48	3,38	3,35	3,26	3,24	3,17	3,15	3,08	3,07	3,02	3,01
2	Arruda dos Vinhos	Tinto	7,4	3,35	3,24	3,24	3,14	3,05	3,06	2,99	3,00	3,00	2,94	2,95
3	Colares	Branco	7,0	3,56	3,44	3,44	3,34	3,24	3,24	3,16	3,16	3,16	3,11	3,00
4	Palmela	Branco	4,9	3,64	3,48	3,47	3,36	3,25	3,23	3,16	3,13	3,13	3,09	3,05
5	Palmela	Tinto	8,6	3,89	3,79	3,77	3,70	3,61	3,59	3,53	3,51	3,47	3,44	
6	Palmela	Tinto	4,7	3,79	3,61	3,60	3,48	3,38	3,35	3,29	3,26	3,21	3,18	

IV — A PRECIPITAÇÃO DO BITARTARATO DE POTÁSSIO.  
SUA INFLUÊNCIA NO pH

Num mosto ou num vinho o ácido tartárico encontra-se sob três formas:

- a) — ácido tartárico não dissociado (ácido tartárico livre);
- b) — ácido tartárico com um H não dissociado (bitartaratos);
- c) — ácido tartárico totalmente dissociado (tartaratos neutros).

A relação entre estas três formas depende do pH (gráfico 8).

Como no mosto ou no vinho existe o catião  $K^+$  que forma com os bitartaratos um sal de fraca solubilidade, a concentração da forma bitartarato do ácido tartárico está sujeita às leis do produto de solubilidade.

$$(16) \quad P = (\text{COOH. CHO. CHO. COO}^-) (K^+) = \text{constante}$$

Quando se junta ácido tartárico a um mosto ou a um vinho, o valor da concentração de  $(\text{COOH. CHO. CHO. COO}^-)$  aumenta, e, como a concentração do  $(K^+)$  não foi alterada, para que P permaneça constante, ter-se-á de dar uma precipitação de bitartarato de potássio. Vamos a ver como esta precipitação pode influir no pH e em que sentido e intensidade actua.

Observemos novamente a equação.

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

e em particular as formas (6) e (7).

Consideremos dois valores particulares de  $b_{s_0}$ ,  $b_{s_{01}}$  e  $b_{s_{02}}$ , correspondentes, respectivamente, a  $\text{pH}_{i_1}$  3,5 e a  $\text{pH}_{i_2}$  4,0, e a precipitação de  $m_t$  mM/l de bitartarato de potássio.

De (6) a (7) vem:

A  $\text{pH}_{i_1}$  3,5

$$b_{s_{01}} - m_t = \frac{M}{2} - m_t$$

$$b_{s_1} = \frac{M}{2} - m_t = M(\text{pH}) - 3M - m_t \beta_t$$

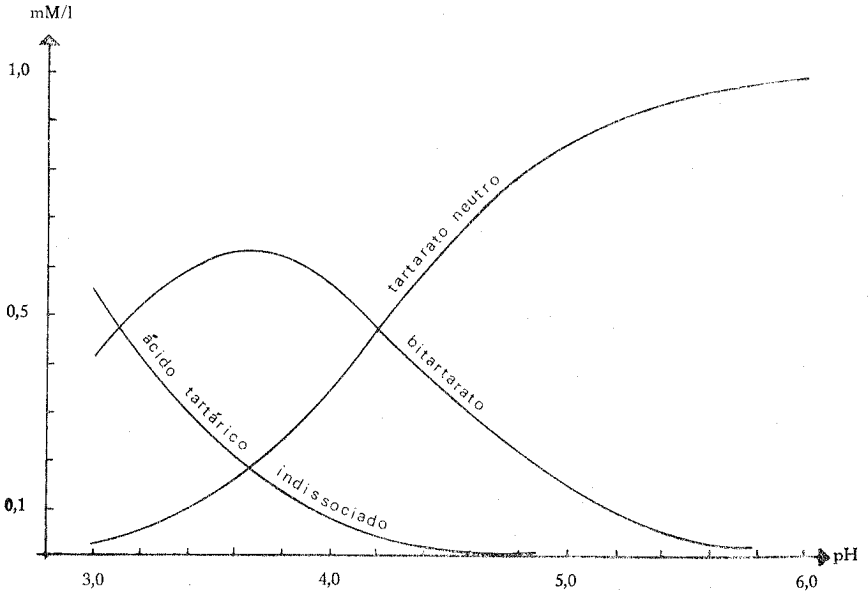
$$\underline{3,5 M = M(\text{pH}) + m_t (1 - \beta_t)}$$

A  $\text{pH}_{i_2}$  4,0, análogamente

$$4,0 M = M(\text{pH}) + m_t (1 - \beta_t)$$

generalizando, entre  $\text{pH}$  3,0 e  $\text{pH}$  4,0

$$M(\text{pH}_i) = M(\text{pH}_f) + m_t (1 - \beta_{t_f})$$



Gráf. 8 — Dissociação do ácido tartárico em função do  $\text{pH}$ .

donde

$$(17) \quad \boxed{\text{pH}_i - \text{pH}_f = \frac{m_t (1 - \beta_{t_f})}{M}}$$

Da expressão (17) conclui-se que:

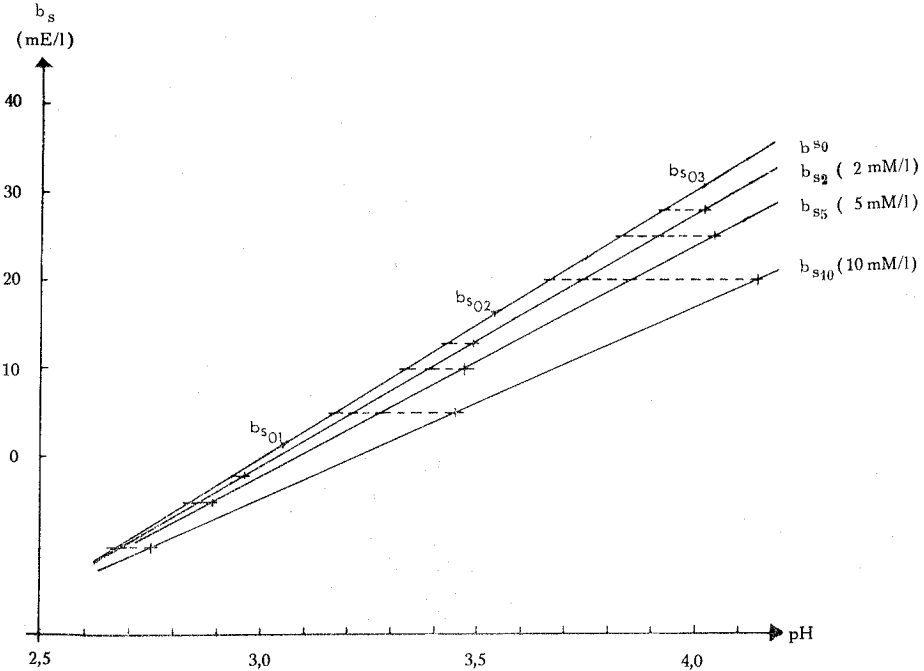
se  $\beta_{t_f} = 1 \rightarrow \text{pH}_i = \text{pH}_f$  (o  $\text{pH}$  não se altera)

$\beta_{t_f} < 1 \rightarrow 1 - \beta_{t_f} > 0 \rightarrow \text{pH}_i > \text{pH}_f$  (o  $\text{pH}$  baixa)

$\beta_{t_f} > 1 \rightarrow 1 - \beta_{t_f} < 0 \rightarrow \text{pH}_i < \text{pH}_f$  (o  $\text{pH}$  sobe)

Se observarmos que  $\beta_{t_f} = 1$  a pH 3,63, podemos afirmar que, a este valor de pH, a precipitação do bitartarato de potássio não tem influência na acidez real.

Para valores inferiores a pH 3,63 a precipitação do bitartarato de potássio reforça a acção do ácido tartárico, aumen-



Gráf. 9 — Influência da precipitação de 2-5-10 mM/l de bitartarato de potássio sobre o pH dum mosto ou dum vinho de  $M = 30$ , verificada aos níveis de  $pH_{i_1}$  3,0;  $pH_{i_2}$  3,5 e  $pH_{i_3}$  4,0.

tando a acidez real. Pelo contrário, para valores de pH superiores a 3,63 esta precipitação contraria a correcção ácida, fazendo baixar a acidez real.

Ainda na expressão (17) verifica-se que esta acção do bitartarato de potássio é incrementada para baixos valores de  $M$ , e pela diferença  $|1 - \beta_{t_f}|$ , isto é, acentua-se, à medida que o pH do novo equilíbrio,  $pH_f$ , se afasta do valor 3,63.

Para melhor podermos avaliar a intensidade desta variação, consideremos dois mostos ou dois vinhos de  $M = 30$  e  $M = 60$ .

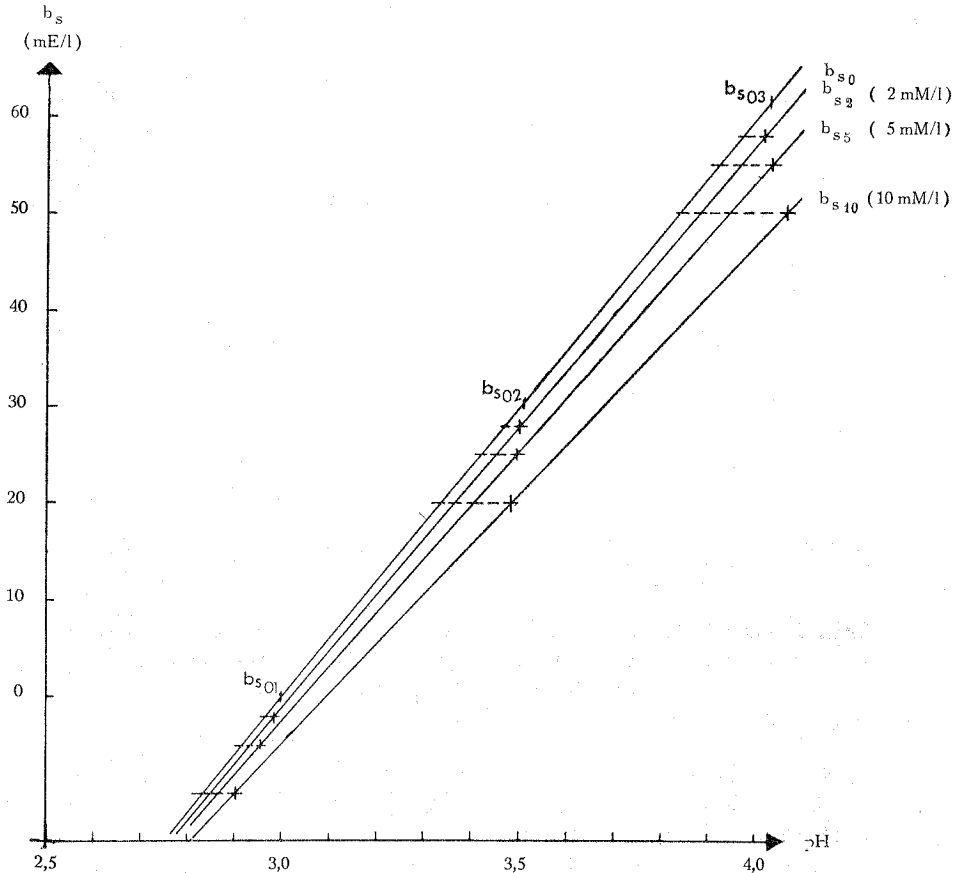
Determinemos a intercepção das abcissas  $b_{s_{01}}$ ,  $b_{s_{02}}$  e  $b_{s_{03}}$ , correspondentes a  $\text{pH}_{i_1}$  3,0,  $\text{pH}_{i_2}$  3,5 e  $\text{pH}_{i_3}$  4,0, com as curvas de:

$$b_{s_2} = b_{s_0} - m_{t_2}$$

$$b_{s_5} = b_{s_0} - m_{t_5}$$

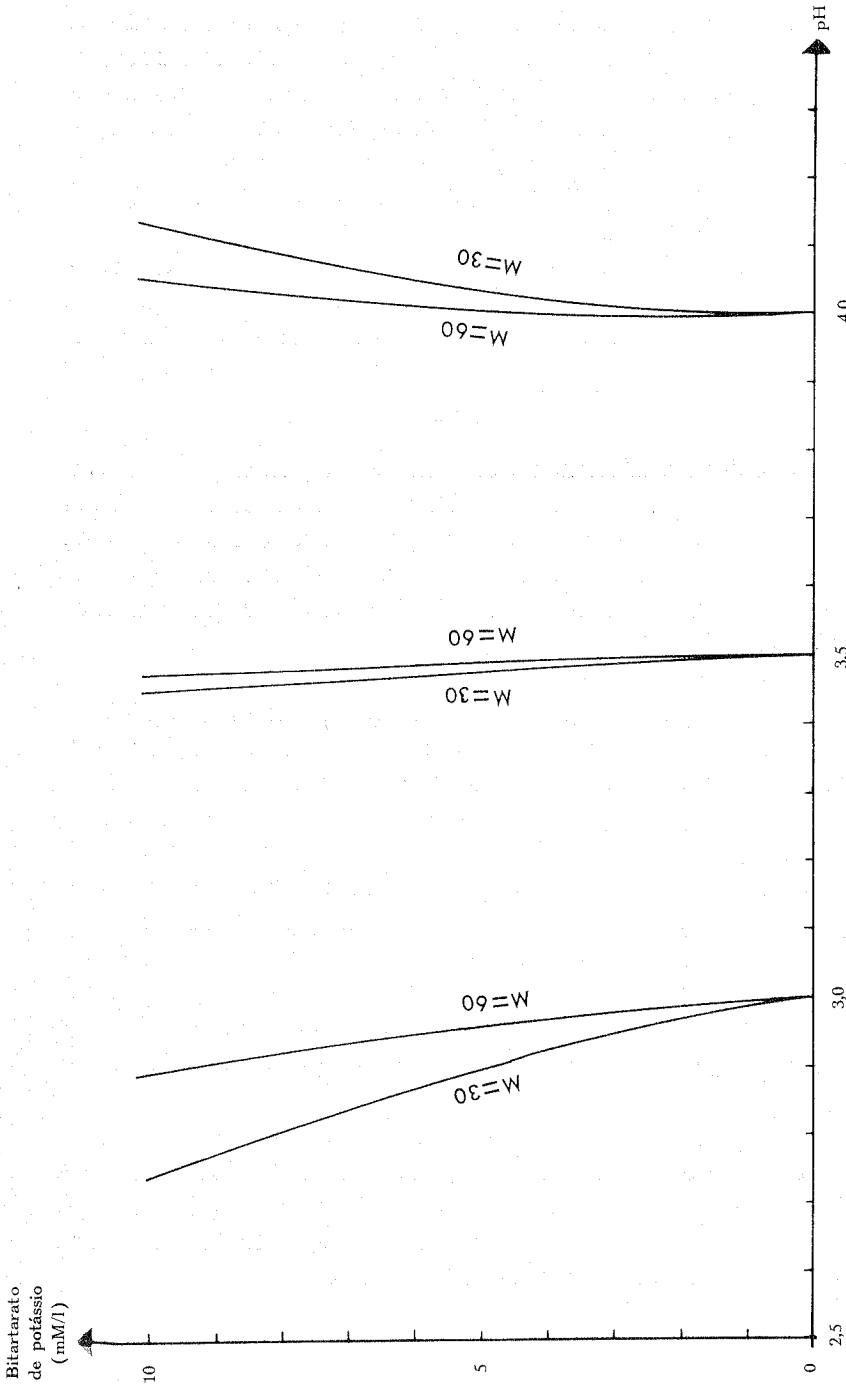
$$b_{s_{10}} = b_{s_0} - m_{t_{10}}$$

correspondentes a uma precipitação de 2-5 e 10 mM/l de bitartrato de potássio (gráfico 9 e 10).



Gráf. 10 — Influência da precipitação de 2-5-10 mM/l de bitartrato de potássio sobre o pH dum mosto ou dum vinho de  $M = 60$ , verificada aos níveis de  $\text{pH}_{i_1}$  3,0,  $\text{pH}_{i_2}$  3,5 e  $\text{pH}_{i_3}$  4,0.

Nestes gráficos facilmente se verifica que a precipitação do bitartrato de potássio nos vinhos de pH próximo de 3,63 não tem influência prática sobre este valor.



Gráf. 11 — Influência de M na variação do pH, pela precipitação do bitartrato de potássio, verificada aos níveis de pH 3,0, pH 3,5 e pH 4,0.

Para valores próximos de pH 4,0 ou pH 3,0 esta influência é um pouco maior e tende a contrariar, como dissemos, a correcção ácida nos vinhos de fraca acidez e a reforçá-la nos vinhos já bastante ácidos. Em qualquer dos casos a sua acção é pouco apreciável. Mesmo a pH 3,3 o seu efeito não irá além de uns centésimos de pH para uma precipitação de 5 mM/l de bitartarato de potássio.

No gráfico 11 pode-se ver com bastante clareza a intensidade e o sentido desta acção do bitartarato de potássio a pH 3,0, a pH 3,5 e a pH 4,0, para valores de  $M = 30$  e  $M = 60$ .

### RESUMO

Nas regiões vinícolas de alto índice de aridez, os mostos e os vinhos apresentam uma acidez real ou iónica insuficiente para garantir a sua conservação. Dentro desta ordem de ideias compreende-se que haja todo o interesse em estabelecer, duma maneira prática, a forma como o ácido tartárico pode actuar sobre essa acidez.

A principal dificuldade com que se tem deparado reside no facto das expressões matemáticas que definem o equilíbrio físico-químico dos mostos e dos vinhos, por se tratar de meios complexos de vários ácidos, serem de elevada ordem em H, e em que a noção de «poder tampão», por esse facto, se encontra como que oculta e de difícil avaliação.

O autor, partindo do facto dos mostos e dos vinhos apresentarem, em geral, uma acidez real expressa por valores entre pH 3,0 e pH 4,0, onde a acção dos ácidos tartárico e málico, nos mostos, e tartárico, málico ou láctico, nos vinhos, é preponderante, começa por ligar o poder tampão a M, coeficiente angular de  $b_{s_0} = \sum a\beta + Cl - H$ , considerada no referido intervalo como uma recta.

Relaciona M com o pH inicial do mosto ou do vinho e com a respectiva acidez alcalimétrica A. Precisa a influência da precipitação do bitartarato de potássio na variação do pH, deduz as expressões matemáticas da correcção ácida com ácido tartárico e elabora as respectivas tabelas.



### SOMMAIRE

Dans les régions viticoles où l'indice de sécheresse est élevé, les moûts et les vins révèlent une acidité réelle ou ionique insuffisamment capable de garantir leur conservation. D'après cette idée, il est naturel de constater un si vif intérêt pour la mise au point, d'une manière pratique, de la façon comme l'acide tartrique peut agir sur cette acidité.

Les expressions mathématiques qui définissent l'équilibre physico-chimique des moûts et des vins constituent la difficulté, la plus grande, que l'on trouve à cet égard. Il s'agit, en effet, de milieux complexes de plusieurs acides où ces expressions sont d'un ordre de H assez élevé et où la notion de «pouvoir tampon», pour cette même raison, devient occulte et, par conséquent, difficile à évaluer.

En ayant en vue que les moûts et les vins présentent, généralement, une acidité réelle exprimée par des valeurs entre pH 3,0 et pH 4,0, où l'action des acides tartrique et malique, en ce qui concerne les moûts, et tartrique et malique ou lactique, en ce qui touche les vins, est prépondérante, on fait, tout d'abord, lier le pouvoir tampon à M, coefficient angulaire de l'expression  $b_{s_0} = \sum a\beta + Cl - H$  qui peut être considérée sur l'intervalle mentionné comme une ligne droite.

On met en rapport le M avec le pH initial du moût ou du vin et avec la respective acidité alcalimétrique A. On précise l'influence de la précipitation du bitartrate de potassium dans la variation du pH et on déduit les expressions mathématiques de la correction acide avec l'acide tartrique. Finalement, on élabore les tables respectives.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RICCI, JOHN E.

1952 *Hydrogen Ion Concentration*. Princeton University Press. Princeton, New Jersey. U. S. A.

PATO, MÁRIO

1953 Instruções sobre o fabrico e conservação dos Vinhos de Pasto. Sep. da «Gazeta das Aldeias». Porto.



DE VINEA ET VINO PORTUGALIÆ DOCUMENTA

Abrev: *Vin. Port. Doc.*

TRABALHOS PUBLICADOS:

VOLUME III

Série I — *VITICULTURA*

- 1 . *Almeida, J. Leão Ferreira de* — Partenocarpia em viticultura.
- 2 . *Freitas, António Guedes Barjona de* — Rôle du feuillage sur le rendement et la qualité du raisin — productivité.

Série II — *ENOLOGIA*

- 1 . *Lefèvre, Pedro Manso* — Determinação do diglucosido-malvosido em vinhos.
- 2 . *Ramos, Mário da Cunha e Gomes, Lourdes Guedes* — Um método volumétrico para a determinação dos cloretos nos vinhos.
- 3 . *Ramos, Mário da Cunha e Gomes, Lourdes Guedes* — Um método colorimétrico para a determinação do manganês no vinho.
- 4 . *Pato, Manuel Augusto da Silva* — O ácido tartárico na correcção ácida dos mostos e dos vinhos.

---

PARA OS ASSUNTOS RESPEITANTES A ESTA PUBLICAÇÃO DIRIJA-SE A :	POUR LES SUJETS CONCERNANT CETTE PUBLICATION S'ADRESSER À :	FOR ALL THE MATTERS CONCERNING THIS PUBLICATION ADDRESS TO :
---	---	--

CENTRO NACIONAL DE ESTUDOS VITIVINICOLAS  
Rua Capitão Renato Baptista, 94-1.º  
LISBOA-1 — PORTUGAL

---

*Distribuidor :*

LIVRARIA PORTUGAL  
Rua do Carmo, 70-74  
LISBOA - 2 - Portugal