

## O PRODUTO DE SOLUBILIDADE DO TARTARATO DE CÁLCIO EM MEIOS HIDROALCOÓLICOS EM FUNÇÃO DOS SEUS FACTORES DETERMINANTES

A. S. CURVELO-GARCIA

Estação Vitivinícola Nacional. Dois Portos. Portugal

### RESUMO

Foi determinada a constante termodinâmica do produto de solubilidade do tartarato de cálcio em meios hidroalcoólicos em função do pH, para teores alcoólicos em volume de 0% a 20% e para temperaturas de 0° C a 18° C.

### INTRODUÇÃO

A solubilidade do tartarato de cálcio nos vinhos é, em primeiro lugar, função dos factores essencialmente determinantes do produto de solubilidade: teor alcoólico em volume, temperatura e pH. É contudo assinalável o aumento dessa solubilidade devida à presença de ácidos, orgânicos e inorgânicos, com especial relevo, tendo em atenção a sua expressão quantitativa, para os ácidos málico e láctico, aspectos referidos por diversos autores e recentemente estudados por Postel (1983); as proteínas, os taninos e eventualmente ainda outras substâncias de elevado peso molecular apresentam um significativo efeito inibidor sobre a cristalização do tartarato de cálcio, atrasando a germinação dos cristais, mas não influenciando de modo sensível o equilíbrio de solubilidade (Postel, 1983).

Será assim mais difícil e complexa a determinação da quantidade de tartarato de cálcio existente nos vinhos que não precipite a uma dada temperatura, a um dado pH e a um determinado teor alcoólico, à semelhança por exemplo do cálculo de Pato *et al* (1974) para a solubilidade do bitartarato de potássio em mostos e vinhos, apesar dos importantes contributos de Postel (1983)

para a previsão da instabilidade de um vinho quanto à precipitação de tartarato de cálcio.

Contudo, uma eventual precipitação de tartarato de cálcio num vinho poderá sempre ocorrer, se bem que de modo mais ou menos lento, quando se atinja o respectivo produto de solubilidade, considerando os iões tartarato e cálcio não envolvidos em complexos, «livres», passíveis de precipitarem na forma de tartarato de cálcio. Daí o interesse em conhecer, de um modo mais profundo, a dependência do produto de solubilidade das principais características físicas e físico-químicas suas determinantes — teor alcoólico em volume, temperatura e pH. Neste trabalho, pretendeu-se estudar estas funções de dependência, recorrendo a soluções hidroalcoólicas por forma a eliminar todas as outras acções interferentes.

## MATERIAL E MÉTODOS

### *Soluções ensaiadas*

Preparou-se soluções saturadas de tartarato de cálcio (a quente — cerca de 70° C-80° C), com teores alcoólicos em volume de 0 %, 5 %, 10 %, 15 % e 20 %. Após arrefecimento natural até à temperatura ambiente, acidificou-se cada uma das soluções a pH's = 3.0; 3.2; 3.4; 3.6; 3.8 e 4.0 (acidificação com ácido L(+) tartárico). Engarrafou-se cada uma das 30 soluções obtidas em garrafas de 7,5 dl, submetendo-se de seguida a uma permanência durante 45 dias a diferentes temperaturas (0° C, 5° C e 18° C). Após este período, as soluções foram filtradas (à respectiva temperatura do estágio) e analisadas a 20° C — determinou-se o teor em ácido tartárico, o teor em cálcio e o pH. Os ensaios foram feitos em duplicado.

### *Métodos analíticos*

O ácido tartárico foi determinado pelo método rápido de Rebelein descrito por Lipka e Tanner (1974). O teor de cálcio foi determinado por espectrofotometria de absorção atómica, segundo o método descrito pelo OIV em 1986 (Anónimo, 1986). O pH foi determinado por potenciometria (Anónimo, 1978).

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos são indicados no Quadro I, sendo apenas referidos os valores correspondentes a soluções cujo pH final é inferior a 4,50.

Representando por  $H_2T$ ,  $HT^-$  e  $T^{=}$ , respectivamente, o ácido tartárico na forma molecular, o ião bitartarato e o ião tartarato, temos que os equilíbrios que se estabelecem entre eles, em solução, são determinados pelas constantes de equilíbrio  $K_1$  e  $K_2$ :



onde as concentrações molares se representam simbolicamente por parêntesis rectos.

Os valores de  $K_1$  e  $K_2$  dependem do teor alcoólico em volume, da temperatura e da força iónica do meio; por forma a libertarmos da dependência da força iónica, tornando pois os resultados reprodutíveis para outras condições, poderemos pois exprimir as constantes de equilíbrio em termos das actividades — constantes de equilíbrio termodinâmicas  $K_1^\circ$  e  $K_2^\circ$ :

$$K_1^\circ = \frac{(H^+) (HT^-)}{(H_2T)} \quad (3)$$

$$K_2^\circ = \frac{(H^+) (T^{=})}{(HT^-)} \quad (4)$$

representando as respectivas actividades por parêntesis curvos.

Berg e Keefler (1958) indicam valores de  $K_1^\circ$  e  $K_2^\circ$  para teores alcoólicos em volume de 0 % (a 20° C), 10 % (a -4° C e a 20° C) e 20 % (a -4° C e a 20° C).

Por outro lado, deduz-se da equação de Arrhenius [que nos dá a dependência da constante de velocidade  $k$  de uma reacção da temperatura absoluta  $T$ :  $\ln k_1/k_2 = \frac{E}{R} (1/T_2 - 1/T_1)$ ] a

QUADRO I

Os valores de pH e das concentrações de ácido tartárico e de cálcio  
*Les valeurs de pH et des concentrations d'acide tartrique et de calcium*

Temp.	% álcool																		
	0 %				5 %				10 %				15 %				20 %		
	pH	Ác. tart. M/dm <sup>3</sup> × 10 <sup>3</sup>	Ca M/dm <sup>3</sup> × 10 <sup>3</sup>	pH	Ác. tart. M/dm <sup>3</sup> × 10 <sup>3</sup>	Ca M/dm <sup>3</sup> × 10 <sup>3</sup>	pH	Ác. tart. M/dm <sup>3</sup> × 10 <sup>3</sup>	Ca M/dm <sup>3</sup> × 10 <sup>3</sup>	pH	Ác. tart. M/dm <sup>3</sup> × 10 <sup>3</sup>	Ca M/dm <sup>3</sup> × 10 <sup>3</sup>	pH	Ác. tart. M/dm <sup>3</sup> × 10 <sup>3</sup>	Ca M/dm <sup>3</sup> × 10 <sup>3</sup>	pH	Ác. tart. M/dm <sup>3</sup> × 10 <sup>3</sup>	Ca M/dm <sup>3</sup> × 10 <sup>3</sup>	
0° C	2.96	10.00	3.00	2.96	8.75	2.00	2.62	23.75	2.00	2.55	15.75	(*)	2.64	20.50	(*)	2.64	20.50	(*)	
	3.14	6.50	2.00	3.06	6.50	1.50	2.83	10.50	1.50	2.77	7.75	(*)	2.85	8.25	(*)	2.85	8.25	(*)	
	3.23	4.50	2.00	3.33	3.25	1.50	3.04	5.00	1.00	3.00	4.00	(*)	3.02	2.50	(*)	3.02	2.50	(*)	
	3.58	3.00	1.50	3.52	1.75	1.00	3.29	2.00	1.00	3.06	3.00	(*)	3.22	1.25	(*)	3.22	1.25	(*)	
			4.36	0.50		0.50	3.38	1.25	1.00	3.52	0.50	(*)	3.45	0.25	(*)	3.45	0.25	(*)	
							3.60	0.50	(*)	3.60	0.50	(*)	3.69	0.25	(*)	3.69	0.25	(*)	
5° C	3.01	9.25	—	3.02	9.25	2.38	2.65	25.50	2.60	2.72	16.50	1.50	2.67	21.00	1.40	2.67	21.00	1.40	
	3.11	7.00	—	3.11	7.00	1.88	2.84	11.00	1.73	2.90	7.75	1.18	2.88	8.75	0.98	2.88	8.75	0.98	
	3.29	3.50	—	3.33	3.50	1.50	3.03	5.05	1.25	3.13	4.50	1.15	3.04	3.50	0.68	3.04	3.50	0.68	
				3.65	1.75	1.33	3.28	2.50	1.00	3.26	1.50	0.70	3.24	1.25	0.60	3.24	1.25	0.60	
			3.82	1.25	1.13	3.41	1.75	0.93	3.53	0.50	0.63	3.47	0.50	0.50	0.50	3.47	0.50	0.50	
							3.67	1.25	0.78	3.69	0.50	0.60	3.66	0.25	0.40	3.66	0.25	0.40	
18° C	3.21	7.25	4.00	2.98	8.50	—	2.71	25.50	3.50	2.79	16.25	2.00	2.75	21.50	2.00	2.75	21.50	2.00	
	3.45	7.00	4.00	3.14	6.25	—	2.91	10.75	2.50	3.04	8.25	1.50	2.94	9.25	1.50	2.94	9.25	1.50	
	3.70	5.25	4.00	3.37	2.50	—	3.20	5.75	2.00	3.21	5.00	1.50	3.16	4.00	1.50	3.16	4.00	1.50	
	3.90	2.75	3.00				3.45	2.50	1.50	3.44	2.50	0.50	3.40	1.75	0.50	3.40	1.75	0.50	
						3.56	1.25	1.00	3.71	1.00	1.00	0.50	3.61	0.50	0.50	3.61	0.50	0.25	
						3.86	1.25	1.00	3.83	0.50	0.50	0.50	3.84	0.25	0.25	3.84	0.25	0.25	

(\*) Teores de cálcio inferiores a  $0.25 \times 10^{-3}$  M/dm<sup>3</sup>.

relação da dependência entre as constantes de equilíbrio (termodinâmicas) e a temperatura absoluta:

$$\ln \frac{K_1^{\circ}}{K_2^{\circ}} = C \text{ te } \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (5)$$

Com base nos valores referidos por Berg e Keefer (1958) e na equação (5), determinou-se então os valores de  $K_1^{\circ}$  e  $K_2^{\circ}$  para teores alcoólicos em volume de 10 % e 20 % e para temperaturas de 0° C, 5° C e 18° C. No Quadro II, indica-se os correspondentes valores de  $pK_1^{\circ} = -\log K_1^{\circ}$  e de  $pK_2^{\circ} = -\log K_2^{\circ}$ .

QUADRO II

Os valores de  $pK_1^{\circ}$  e  $pK_2^{\circ}$   
*Les valeurs de  $pK_1^{\circ}$  et  $pK_2^{\circ}$*

% álcool	Temperatura					
	0° C		5° C		18° C	
	$pK_1^{\circ}$	$pK_2^{\circ}$	$pK_1^{\circ}$	$pK_2^{\circ}$	$pK_1^{\circ}$	$pK_2^{\circ}$
0 %	3.10	4.43	3.09	4.41	3.05	4.38
5 %	3.14	4.49	3.12	4.47	3.08	4.44
10 %	3.18	4.55	3.16	4.53	3.12	4.50
15 %	3.22	4.64	3.20	4.62	3.16	4.59
20 %	3.27	4.74	3.25	4.72	3.21	4.69

Verifica-se que as funções  $pK_1^{\circ} = f_1(t)$  e  $pK_2^{\circ} = f_2(t)$  são lineares e do tipo  $pK_1^{\circ} = A_1 t + B_1$  e  $pK_2^{\circ} = A_2 t + B_2$ , onde  $A_1$  e  $A_2$  são constantes independentes do teor alcoólico em volume e  $B_1$  e  $B_2$  são constantes dependentes deste teor. Assim, com base nos valores de  $K_1^{\circ}$  e  $K_2^{\circ}$  para um teor alcoólico em volume de 0 % e para a temperatura de 20° C, indicados por Berg e Keefer (1958), determinou-se os valores de  $pK_1^{\circ}$  e  $pK_2^{\circ}$  para este teor alcoólico e para as temperaturas de 0° C, 5° C e 18° C (Quadro II).

Os valores de  $pK_1^{\circ}$  e  $pK_2^{\circ}$  (Quadro II), para as temperaturas de  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $5^{\circ}\text{C}$  e  $18^{\circ}\text{C}$  e para um teor alcoólico em volume de 5% e 15%, foram determinados de um modo semelhante, após se ter previamente determinado as relações de dependência entre os valores de  $pK_1^{\circ}$  e  $pK_2^{\circ}$  e o teor alcoólico em volume — muito aproximadamente lineares, sobretudo para o caso de  $pK_1^{\circ}$ .

Para cada uma das soluções referidas no Quadro I, determinou-se então a percentagem de ácido tartárico existente na forma de ião tartarato (Berg e Keefer, 1959):

$$\% (T=) = \frac{100}{1 + \frac{(H+)}{K_2^{\circ}} \left[ 1 + \frac{(H+)}{K_1^{\circ}} \right]} \quad (6)$$

Seguidamente, determinou-se a força iónica ( $\mu$ ) para cada uma das soluções consideradas no Quadro I:

$$\mu = \frac{1}{2} (4 [T=] + [HT^-] + 4 [Ca^{++}] + [H^+]) \quad (7)$$

Admitiu-se, nestes cálculos, que  $[T=] = \% (T=)$ .  $[T]$ , onde  $[T]$  representa a concentração molar do ácido tartárico (molecular e formas dissociadas), dada no Quadro I. Calculou-se a concentração do ião  $HT^-$ , admitindo também que  $[HT^-] = \% (HT^-)$ .  $[T]$  e determinando  $\% (HT^-)$  de um modo semelhante ao cálculo de  $\% (T=)$ , a partir das equações (3) e (4):

$$\% (HT^-) = \frac{100}{1 + \frac{K_2^{\circ}}{(H+)} + \frac{(H+)}{K_1^{\circ}}} \quad (8)$$

Os valores de  $\mu$  calculados são suficientemente pequenos para se poder aplicar a lei limite de Debye e Hückel ao cálculo dos coeficientes de actividade dos iões  $T=$  ( $a_{T=}$ ) e  $Ca^{++}$  ( $a_{Ca^{++}}$ ):

$$\log a_{T=} = -4 A \sqrt{\mu} \quad (9)$$

$$\log a_{Ca^{++}} = -4 A \sqrt{\mu} \quad (10)$$

Admitindo que a constante A, de acordo com os dados da bibliografia e as condições do ensaio, é aproximadamente igual a 0,5, calculou-se então as actividades dos iões T<sup>=</sup> e Ca<sup>++</sup>, para os diversos casos considerados:

$$(T^{\text{=}}) = a_{T^{\text{=}}} \cdot [T^{\text{=}}] \quad (11)$$

$$(Ca^{++}) = a_{Ca^{++}} \cdot [Ca^{++}] \quad (12)$$

Determinou-se seguidamente os valores das constantes (termodinâmicas) do produto de solubilidade:

$$K_{PS}^{\circ} = (T^{\text{=}}) \cdot (Ca^{++}) \quad (13)$$

e os respectivos valores de

$$pK_{PS}^{\circ} = -\log K_{PS}^{\circ} \quad (14)$$

Verificando-se que as funções  $pK_{PS}^{\circ} = f(\text{pH})$  são muito aproximadamente lineares (pH compreendido entre 2,5 e 4,5), para as diversas temperaturas e teores alcoólicos em volume considerados, facto já sugerido pelos dados de Postel (1983), determinou-se então as rectas exprimindo essas funções, pelo método dos mínimos quadrados, as quais se indicam na Fig. 1.

É evidente a muito sensível influência que o pH exerce na maior ou menor solubilidade do tartarato de cálcio, influência essa por sua vez muito dependente do teor alcoólico em volume e, embora significativamente menos, da temperatura; tomando como referência, por exemplo, uma temperatura de 18° C, verifica-se que a solubilidade a pH = 3,0 é cerca de 5 vezes maior que a pH = 3,5 para um teor alcoólico de 20 %, cerca de 2 vezes maior para um teor alcoólico de 15 % e cerca de 1,2 vezes maior para um teor alcoólico de 10 %; por outro lado, tomando como exemplo uma temperatura de 0° C e um teor alcoólico de 10 %, o aumento de solubilidade a pH = 3,0 (relativamente a pH = 3,5) é de cerca de 1,5 vezes, pouco diferente do verificado para a mesma solução a 18° C.

Verifica-se assim, de uma forma muito nítida e perfeitamente quantificada, que a diminuição da solubilidade do tartarato de cálcio com a temperatura é profundamente dependente do pH,

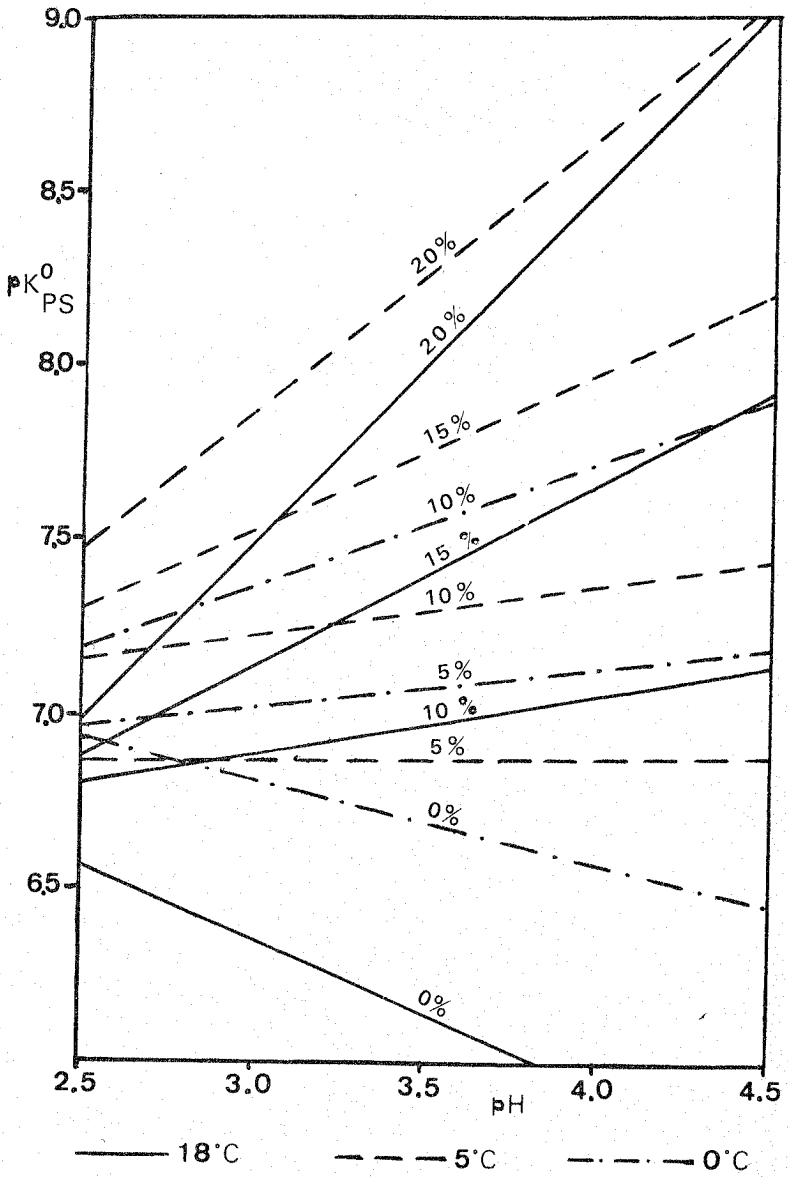


Fig. 1 —  $pK_{PS}^0 = f(pH)$ , para diversas temperaturas e diversos teores alcoólicos em volume.

$pK_{PS}^0 = f(pH)$ , pour plusieurs températures et plusieurs titres alcoométriques.



o que confirma o que hoje se sabe sobre a maior probabilidade de ocorrência de um precipitado de tartarato de cálcio em vinhos, a pH's elevados (Postel, 1983).

Estes factos apontam também para a possibilidade de prever a eficácia de um tratamento pelo frio para a estabilização de um vinho quanto a precipitações de tartarato de cálcio ou de prever a sua evolução quanto à eventual ocorrência de acidentes deste tipo, interpretando racionalmente a influência dos três factores estudados, embora tendo sempre em consideração o papel de relevo desempenhado pelos diversos factores interferentes na solubilização do tartarato de cálcio em vinhos, a que a bibliografia largamente se refere e a que fizemos referência na Introdução.

Finalmente, há a referir que, neste trabalho, determinámos as constantes (termodinâmicas) do produto de solubilidade do tartarato de cálcio ( $K_{PS}^{\circ}$ ); para cada caso concreto, as constantes do produto de solubilidade em termos de concentrações ( $K_{PS}$ ) poderão ser calculadas a partir daquelas, fazendo intervir os coeficientes de actividade dos iões  $T^{-}$  e  $Ca^{++}$ , por sua vez calculáveis a partir da respectiva força iónica do meio.

Os valores de  $K_{PS}^{\circ}$  (ou  $pK_{PS}^{\circ}$ ) dão-nos valores universais, extrapoláveis para cada caso concreto.

### CONCLUSÕES

Verificou-se experimentalmente que, em soluções hidroalcoólicas (de 0% a 20%) e a diversas temperaturas (0° C, 5° C e 18° C), o valor de  $pK_{PS}^{\circ} = -\log K_{PS}^{\circ}$  ( $K_{PS}^{\circ}$  — constante termodinâmica do produto de solubilidade do tartarato de cálcio) é uma função linear do pH (para valores situados entre 2.5 e 4.5), função esta por sua vez dependente da temperatura e do teor alcoólico em volume.

Determinou-se, para os diferentes casos considerados, as rectas exprimindo as relações funcionais  $pK_{PS}^{\circ} = f(\text{pH})$ , com interesse prático quer para auxiliar a previsão de ocorrência de uma precipitação de tartarato de cálcio em vinhos quer para prever (e racionalizar) a sua estabilização quanto a este eventual acidente.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a colaboração prestada pela Eng. Téc. Agr. M. Carmo Godinho e pelo Eng. Téc. Agr. Pedro Barros, do Serviço de Análises do Departamento de Enologia da EVN.

## RÉSUMÉ

### Le produit de solubilité du tartrate de calcium de solutions hidroalcooliqnes

Il a été déterminée la constante du produit de solubilité du tartrate de calcium de solutions hidroalcooliqnes en fonction du pH, pour des titres alcoométriques de 0 % à 20 % e pour des températures de 0° C à 18° C.

## SUMMARY

### The solubility product for calcium tartrate in alcohol — water solutions

The solubility product constant thermodynamic for calcium tartrate in alcohol-water solutions was calculated over the range of alcohol contents 0 %-20 % and temperatures 0° C-18° C, in function of pH.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Anónimo  
1878 Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins, OIV, Paris.  
1968 Revision du Recueil (I partie). Doc. OIV, 1373/86.
- Berg, H. W. e Keefer, R. M.  
1958 Analytical Determination of tartrate stability in wine. I. Potassium Bitartrate. *Am. J. Enol.* **9** (4): 180-193.  
1959 Analytical Determination of tartrate stability in wine. II. Calcium tartrate. *Am. J. Enol. Vitic.*, **10** (3): 105-109.
- Lipka, Z. e Tanner, H.  
1974 Une nouvelle méthode de dosage rapide de l'acide tartrique dans les moûts, les vins et autres boissons (selon Rebelein). *Rev. Suisse Vit. Arb. Hort.*, **6** (1): 5-10.
- Pato, M., Mendonça, A. e Fernandes, J.  
1974 Determinação da quantidade de bitartarato de potássio existente nos mostos e nos vinhos que não precipita a uma dada temperatura. *Vin. Port. Doc.*, **II**, **7** (1): 1-100.
- Postel, W.  
1983 La solubilité et la cinétique de cristallisation du tartrate de calcium dans le vin. *Bull. OIV*, **56** (629-630): 554-568.