

APLICAÇÃO DOS ÁCIDOS L-TARTÁRICO, L-LÁCTICO E DL-MÁLICO NA ACIDIFICAÇÃO DE MOSTOS E VINHOS

APPLICATION DES ACIDES L-TARTRIQUE, L-LACTIQUE ET DL-MALIQUE DANS L'ACIDIFICATION DES MOUITS ET DES VINS

Estrela C.P. Carvalho, A.S. Curvelo-Garcia

Estação Vitivinícola Nacional. INIA. 2565-191 Dois Portos. Portugal

E-mail: inia.evn@mail.telepac.pt

(Manuscrito recebido em 14.09.00. Aceite para publicação em 23.10.00)

RESUMO

Na 79ª Assembleia Geral (1999), o OIV adoptou duas resoluções referentes à utilização de diversos agentes para a acidificação dos mostos e dos vinhos, com a condição que os níveis desta acidificação fossem fixados e aprovados pela Assembleia Geral até 2001. A possibilidade de utilização dos diferentes ácidos é ainda polémica, no que se refere sobretudo à sua eficácia no aumento da acidez total e na diminuição do pH, e na sua eventual influência nas características de tipicidade dos vinhos.

Em continuação dos primeiros resultados obtidos, e já publicados, comparou-se a utilização dos ácidos L-tartárico, L-láctico e DL-málico, com 3 níveis de acidificação (1; 2 e 3 g/L).

Verificou-se sempre a ocorrência de precipitações de hidrogenotartarato de potássio, na acidificação com ácido L-tartárico, o que se traduz por uma efectiva redução do esperado poder acidificante deste ácido, tendo em conta os valores dos pK dos três ácidos: em alguns casos, a eficácia de acidificação dos ácidos L-láctico e DL-málico é mesmo superior à do ácido L-tartárico. Nenhum dos agentes acidificantes originou precipitações de tartarato de cálcio imediatamente, o que era de esperar tendo em consideração a bem conhecida cinética associada a estas precipitações.

Palavras-chave: Mostos. Vinhos. Acidificação. Ácido L-tartárico, Ácido L-láctico. Ácido DL-málico.

Môts-clés: Moûts. Vins. Acidification. Acide L-tartrique. Acide L-lactique. Acide DL-malique.

INTRODUÇÃO

Na 79ª Assembleia Geral (1999), o OIV adoptou duas resoluções referentes à utilização de diversos agentes para a acidificação dos mostos e dos vinhos, com a condição que os níveis desta acidificação fossem fixados e aprovados pela Assembleia Geral até 2001. A possibilidade de utilização dos diferentes ácidos é ainda polémica, no que se refere sobretudo à sua eficácia no aumento da acidez total e na diminuição do pH, e na sua eventual influência nas características de tipicidade dos vinhos.

Tendo em consideração estas questões, foi desenvolvido em Portugal (Estação Vitivinícola Nacional), com a colaboração da empresa PURAC-Bioquímica, SA (Barcelona, Espanha), de 1998 a 2000, um projecto de investigação, cujos primeiros resultados, relativos à comparação do poder acidificante dos ácidos L-tartárico e L-láctico, estão publicados (Carvalho et al., 1999).

Na vindima de 1999, estudou-se também a acidificação com o ácido DL-málico, bem como três níveis de acidificação (1; 2 e 3 g/L) para os três agentes acidificantes, cujos resultados aqui se apresentam.

MATERIAL E MÉTODOS

Na vindima de 1999, estudou-se a acidificação dos mostos e dos vinhos (brancos e tintos), com utilização dos ácidos L-tartárico, L-láctico e DL-málico (1; 2 e 3 g/L).

A vinificação em branco (variedades Fernão Pires e Vital; 60 L) foi realizada a 20 °C, após uma prévia clarificação (48 h a 4 °C) e uma sulfitação de 80 mg/L de SO₂. A vinificação em tinto (variedade Periquita; 5 L; sulfitação de 70 mg/L de SO₂) foi realizada a 25 °C. Todos os vinhos foram sulfitados (40 mg/L de SO₂).

O mosto branco (T) foi acidificado com os 3 ácidos, nas 3 doses de aplicação: ácido L-tartárico (TA), ácido L-láctico (L) e ácido DL-málico (M). O vinho obtido a partir do mosto testemunha (T) foi igualmente acidificado, nas 3 doses de aplicação dos 3 ácidos (TA, L, M). Os vinhos foram trasfegados 20 dias após o final da fermentação, estabilizados durante 3 meses (por recurso a frio) e engarrafados. Todos os ensaios foram realizados em triplicado, sendo os resultados obtidos as médias desses 3 ensaios.

Os agentes acidificantes utilizados foram os seguintes: ácido L-tartárico (Merck, p.a., 99,5%), ácido L-láctico (Purac, HQN, 90%) e ácido DL-málico (Merck, p.a., 99,5%).

Para os mostos e vinhos tintos, o programa dos ensaios foi idêntico, unicamente com as diferenças acima assinaladas.

Os parâmetros analíticos controlados e as referências dos respectivos métodos

analíticos são os seguintes: pH (CEE, 1990), acidez total (CEE, 1990), teor em potássio (CEE, 1990), teor em cálcio (CEE, 1990), teor em ácido L-tartárico (Costa *et al.*, 1998), teor em ácido L-málico (Curvelo-Garcia e Godinho, 1988), teor em ácido D-málico (Machado e Curvelo-Garcia, 1999) e teor em ácido L-láctico (Curvelo-Garcia e Godinho, 1988).

A análise estatística foi feita com recurso ao programa V.5 (STSC, Inc. Rockville, USA) (vers. 5.0).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para os mostos são apresentados nos Quadros I e II. Calculadas as rectas de regressão do pH em função da quantidade de agente acidificante adicionado (Carvalho *et al.*, 2000 a; Carvalho *et al.*, 2000 b), e sendo x essa quantidade (expressa em g/L), temos que:

QUADRO I

Acidificação dos mostos brancos – parâmetros analíticos (valores médios de três ensaios)
Acidification des moûts blancs – paramètres analytiques (valeurs moyennes de trois essais)

Amostra (mosto)	pH	Acidez total (g/L)	Potássio (mg/L)	Cálcio (mg/L)	Ácido L-tartárico (g/L)	Ácido L-láctico (g/L)	Ácido L-málico (g/L)	Ácido D-málico (g/L)
Testemunha(T)	3,21	6,8	1158	82	3,1	0,4	2,6	<1 q.
T+ 1g/L (TA)	3,09	7,5	1029	78	3,1	0,4	2,6	<1 q.
T+ 2g/L (TA)	2,99	8,4	974	79	4,3	0,4	2,5	<1 q.
T+ 3 g/L (TA)	2,90	9,2	936	81	5,2	0,4	2,7	<1 q.
T+ 1 g/L (L)	3,11	7,3	1222	79	3,1	1,7	2,6	<1 q.
T+ 2 g/L (L)	3,08	7,8	1167	79	2,7	2,8	2,6	<1 q.
T+ 3g/L (L)	3,03	8,5	1194	80	3,1	3,8	2,6	<1 q.
T+1 g/L (M)	3,10	7,6	1172	80	3,1	0,4	3,1	0,5
T+2 g/L (M)	3,06	8,7	1066	79	3,0	0,4	4,0	0,7
T+3 g/L (M)	3,02	9,8	1161	79	3,0	0,4	5,1	0,7

TA – Ácido L-tartárico; L – Ácido L-láctico; M – Ácido DL-málico

Lq. – limite de quantificação

QUADRO II

Acidificação dos mostos tintos – parâmetros analíticos (valores médios de três ensaios)
Acidification des moûts rouges – paramètres analytiques (valeurs moyennes de trois essais)

Amostra (mosto)	pH	Acidez total (g/L)	Potássio (mg/L)	Cálcio (mg/L)	Ácido L-tartárico (g/L)	Ácido L-láctico (g/L)	Ácido L-málico (g/L)	Ácido D-málico (g/L)
Testemunha(T)	3,25	11,1	2317	83	4,8	0,2	3,1	<1 q.
T+ 1g/L (TA)	3,17	11,6	2046	91	6,0	0,2	3,2	<1 q.
T+ 2g/L (TA)	3,10	12,9	1989	92	6,1	0,2	3,3	<1 q.
T+ 3 g/L (TA)	3,03	13,7	1874	94	5,2	0,2	3,2	<1 q.
T+ 1 g/L (L)	3,18	11,6	2342	91	5,1	1,6	3,2	<1 q.
T+ 2 g/L (L)	3,16	12,2	2414	90	5,5	2,7	3,1	<1 q.
T+ 3g/L (L)	3,12	12,9	2190	91	5,8	3,7	3,2	<1 q.
T+1 g/L (M)	3,17	11,9	2162	89	5,3	0,2	3,7	0,4
T+2 g/L (M)	3,14	13,1	2449	91	5,7	0,2	5,0	0,4
T+3 g/L (M)	3,11	14,2	2165	91	5,2	0,2	6,0	0,4

TA – Ácido L-tartárico; L – Ácido L-láctico; M – Ácido DL-málico

Lq. – limite de quantificação

- Ácido L-tartárico (mostos brancos) ... $\text{pH} = -0,103 x + 3,202$ ($r^2 = 0,9957$)
- Ácido L-tartárico (mostos tintos) $\text{pH} = -0,073 x + 3,247$ ($r^2 = 0,9989$)
- Ácido L-láctico (mostos brancos) $\text{pH} = -0,057 x + 3,193$ ($r^2 = 0,9404$)
- Ácido L-láctico (mostos tintos) $\text{pH} = -0,041 x + 3,239$ ($r^2 = 0,9470$)
- Ácido DL-málico (mostos brancos) ... $\text{pH} = -0,061 x + 3,189$ ($r^2 = 0,9268$)
- Ácido DL-málico (mostos tintos) $\text{pH} = -0,045 x + 3,235$ ($r^2 = 0,9310$)

Observa-se assim que a eficácia de acidificação (diminuição do pH) é, como seria de esperar (tendo em conta os respectivos valores de pK), bem superior para o ácido L(+)-tartárico, sobretudo na acidificação dos mostos brancos, sendo idêntica para os outros dois ácidos. Por outro lado, pela análise dos Quadros I e II, verifica-se que as diferenças entre os 3 agentes acidificantes, no que se refere ao aumento da acidez total, são muito menos sensíveis.

Tendo em conta estes resultados e os teores de potássio e dos diferentes ácidos analisados (ver Quadros I e II), confirma-se a principal conclusão do primeiro ano dos ensaios (Carvalho *et al.*, 1999), agora alargada também ao ácido DL-málico: a acidificação com ácido L-láctico e com ácido DL-málico minimiza a ocorrência de precipitações de hidrogenotartarato de potássio, donde resulta uma efectiva redução do esperado poder acidificante do ácido L-tartárico, tendo em conta os valores de pK dos diferentes ácidos. Por outro lado ainda, a análise dos Quadros I e II confirma que nenhum dos agentes acidificantes origina precipitações de tartarato de cálcio, o que seria de esperar tendo em consideração a cinética bem conhecida associada a estas precipitações (Carvalho *et al.*, 1999).

Nos Quadros III e IV, apresenta-se os resultados obtidos para a acidificação dos vinhos, brancos e tintos, incluindo os da análise de variância realizada. Calculadas as rectas de regressão do pH em função da quantidade de agente acidificante adicionado (Carvalho *et al.*, 2000 a; Carvalho *et al.*, 2000 b), e sendo x essa quantidade (expressa em g/L), temos que:

- Ácido L-tartárico (vinhos brancos) ... $\text{pH} = -0,119 x + 3,116$ ($r^2 = 0,9820$)
- Ácido L-tartárico (vinhos tintos) $\text{pH} = -0,134 x + 3,496$ ($r^2 = 0,9987$)
- Ácido L-láctico (vinhos brancos) $\text{pH} = -0,040 x + 3,140$ ($r^2 = 0,9302$)
- Ácido L-láctico (vinhos tintos) $\text{pH} = -0,064 x + 3,486$ ($r^2 = 0,9570$)
- Ácido DL-málico (vinhos brancos) ... $\text{pH} = -0,040 x + 3,140$ ($r^2 = 0,9780$)
- Ácido DL-málico (vinhos tintos) $\text{pH} = -0,071 x + 3,479$ ($r^2 = 0,9241$)

QUADRO III

Acidificação dos vinhos brancos – parâmetros analíticos (valores médios de três ensaios)
Acidification des vins blancs – paramètres analytiques (valeurs moyennes de trois essais)

Parâmetros analíticos	Agente acidificante	Análise de variância	Testemunha (T)	T + 1 g/L	T + 2 g/L	T + 3 g/L
pH	TA	++	3.15	3.02 c	2.90 b	2.81 a
	L	ns		3.13	3.09	3.05
	M	+		3.11 b	3.07 ab	3.03 a
Acidez total (g/L)	TA	++	7.0	8.3 a	8.3 a	9.5 b
	L	++		9.1	9.8	
	M	++		8.0 a	8.7 b	10.2 c
Ác. L-tartárico (g/L)	TA	++	2.1	2.5 a	3.2 b	3.9 c
	L	ns		2.0	2.1	2.0
	M	ns		2.1	2.0	2.0
Ác. L-láctico (g/L)	TA	ns	0.2	0.2	0.2	0.2
	L	++		1.8 a	3.1 b	4.3 c
	M	++		0.3 b	0.3 b	0.2 a
Ác. L-málico (g/L)	TA	ns	2.1	2.1	2.1	2.1
	L	ns		2.1	2.1	2.1
	M	++		2.5 a	2.9 b	3.3 c
Ác. D-málico (g/L)	TA		<Lq.	<Lq.	<Lq.	<Lq.
	L			<Lq.	<Lq.	<Lq.
	M			0.5	0.7	0.7
Potássio (mg/L)	TA	++	834	684 c	587 b	549 a
	L	ns		833	839	842
	M	+		824 a	840 ab	861 b
Cálcio (mg/L)	TA	ns	76	78	78	77
	L	ns		78	77	77
	M	ns		76	77	77

TA – Ácido L-tartárico (Acide L-tartrique) ; L – Ácido L-láctico (Acide L-lactique) ; M – Ácido DL-málico (Acide DL-malique)

Lq. – limite de quantificação (limite de quantification)

ns - não significativo (non significatif)

+ - 95% de significância (95% de significance)

++ - 99% de significância (95% de significance)

Letras diferentes (a, b, c) indicam diferenças significativas (lettres différentes indiquent des différences significatives)

QUADRO IV

Acidificação dos vinhos tintos – parâmetros analíticos (valores médios de três ensaios)
Acidification des vins rouges – paramètres analytiques (valeurs moyennes de trois essais)

Parâmetros analíticos	Agente acidificante	Análise de variância	Testemunha (T)	T + 1 g/L	T + 2 g/L	T + 3 g/L
pH	TA	++	3.50	3.40 c	3.28 b	3.18 a
	L	+		3.44 b	3.37 a	3.35 a
	M	ns		3.40	3.38	3.33
Acidez total (g/L)	TA	++	8.9	10.0 a	10.4 a	11.0 b
	L	++		9.8 a	10.9 b	11.5 c
	M	+		10.1 a	10.7 a	11.7 b
Ác. L-tartárico (g/L)	TA	+	1.9	2.1 a	2.1 a	2.3 b
	L	+		1.8 b	1.7 a	1.6 a
	M	+		1.8 b	1.7 a	1.6 a
Ác. L-láctico (g/L)	TA	++	2.5	2.1 c	1.0 b	0.6 a
	L	++		2.9 a	3.3 a	4.4 b
	M	+		1.4 a	2.0 b	1.3 a
Ác. L-málico (g/L)	TA	++	0.5	0.9 a	1.9 b	2.1 b
	L	++		1.4 a	2.2 b	2.5 c
	M	+		2.1 ab	1.9 a	2.7 b
Ác. D-málico (g/L)	TA		<l.q.	<l.q.	<l.q.	<l.q.
	L			<l.q.	<l.q.	<l.q.
	M			0.5	0.9	0.9
Potássio (mg/L)	TA	++	1613	1519 c	1350 b	1223 a
	L	ns		1630	1673	1679
	M	ns		1648	1672	1657
Cálcio (mg/L)	TA	ns	113	115	116	117
	L	ns		115	114	115
	M	ns		112	114	115

TA – Ácido L-tartárico (Acide L-tartrique) ; L – Ácido L-láctico (Acide L-lactique) ; M – Ácido DL-málico (Acide DL-malique)

l.q. – limite de quantificação (limite de quantification)

ns - não significativo (non significatif)

+ - 95% de significância (95% de significance)

++ - 99% de significância (99% de significance)

Letras diferentes (a, b, c) indicam diferenças significativas (lettres différentes indiquent des différences significatives)

Os resultados obtidos confirmam, de uma maneira geral, as conclusões anteriormente referidas para a acidificação de mostos. No caso dos vinhos tintos, verifica-se a existência de alguns resultados discrepantes no que se refere aos teores nos ácidos L-láctico e DL-málico, resultantes da ocorrência da fermentação maloláctica em alguns dos vinhos submetidos a ensaio.

Comparando estas equações com as obtidas para a acidificação dos mostos, parece demonstrar-se que a eficácia de acidificação, no que se refere à diminuição de pH, e para qualquer dos agentes acidificantes, é maior se for realizada em vinho, no caso da vinificação em tinto, facto que não é claro na vinificação em branco. Este facto será explicável pela potencialização de precipitações durante o processo de vinificação.

CONCLUSÕES

A eficácia de acidificação (diminuição do pH) é, como seria de esperar (tendo em conta os respectivos valores de pK), e de uma forma geral, bem superior para o ácido L(+)-tartárico, sendo idêntica para os outros dois ácidos. Por outro lado, verifica-se que as diferenças entre os 3 agentes acidificantes, no que se refere ao aumento da acidez total, são muito menos sensíveis.

A acidificação com ácido L-láctico e com ácido DL-málico minimiza a ocorrência de precipitações de hidrogenotartarato de potássio, donde resulta uma efectiva redução do esperado poder acidificante do ácido L-tartárico, tendo em conta os valores de pK dos diferentes ácidos. Nenhum dos agentes acidificantes origina precipitações de tartarato de cálcio, o que seria de esperar tendo em consideração a cinética bem conhecida associada a estas precipitações (Carvalho *et al.*, 1999).

No caso da vinificação em tinto, a eficácia da acidificação é superior se realizada em vinho, para qualquer dos agentes acidificantes.

AGRADECIMENTOS

Agradece-se o suporte financeiro da empresa *PURAC-Bioquímica, SA* (Barcelona, Espanha). Agradece-se ainda a colaboração dada pelo Serviço de Análises e pelo Eng^o Pedro Barros do Departamento de Química Enológica da Estação Vitivinícola Nacional, bem como da Mestre Madalena Machado Botelho de Sousa.

RESUME

Application des acides L-tartrique, L-lactique et DL-malique dans l'acidification des moûts et des vins

Dans la 79^{ème} Assemblée Générale (1999), l'OIV a adopté deux résolutions concernant l'utilisation de plusieurs agents pour l'acidification des moûts et des vins, sous la condition que les niveaux de cette acidification soient fixés et approuvés par l'Assemblée Générale au plus tard en 2001. La possibilité d'utilisation de différents acides est encore polémique, concernant surtout leur efficacité vis-à-vis l'augmentation de l'acidité totale et la diminution du pH et leur éventuelle influence sur les caractéristiques de typicité des vins.

En envisageant ces questions, et en continuation des premiers résultats obtenus, et déjà publiés, on a comparé l'utilisation des acides L-tartrique, L-lactique et DL-malique, à 3 niveaux d'acidification (1; 2 e 3 g/L).

On a vérifié toujours l'occurrence des précipitations d'hydrogenotartrate de potassium, pour l'acidification avec l'acide L-tartrique, ce que signifie une effective réduction de l'attendu pouvoir acidifiant de cet acide, en tenant compte les valeurs de pK des trois acides: dans quelques cas, l'efficacité d'acidification des acides L-lactique et DL-malique est même supérieure à celle de l'acide L(+)-tartrique. Aucun des agents acidifiants origine précipitations de tartrate de calcium immédiatement, ce qui était attendu en tenant compte la cinétique bien connue associée à ces précipitations.

SUMMARY

Application of L-tartaric acid, L-lactic acid and DL-malic acid to acidify musts and wines

In the 79th General Assembly (1999), OIV accepted two resolutions concerning the application of some acids to acidify musts and wines in the condition that acidification levels will be set up and approved by the General Assembly until 2001. The actual possibility to use different acids is still controversy, owing to their efficiencies, especially their increasing the total acidity and the actual acidity (decreasing pH) and their eventual influence on the wine characteristics.

Thus, after the first results published, a comparative study of the musts and wines acidification using L-tartaric, L-lactic and DL-malic acids, with three levels (1; 2 and 3 g/L) was realised.

In the acidification with L-tartaric acid, the occurrence of potassium hydrogenotartrate precipitation was verified, with an effective reduction of the expected acidifying strength of this acid, considering the pK values of the different acids. In some cases, L-lactic and DL-malic acids even presented a better efficacy than L-tartaric acid. According to the results obtained, none of these acidifying agents caused immediately calcium tartrate precipitation, as expected considering the known kinetics of these precipitations.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Carvalho E., Costa S., Franco C., Curvelo-Garcia A.S., 1999. Acidificação de mostos e vinhos. O Ácido L(+)-lático em alternativa ao ácido L(+)-tartárico, *Ciência e Técnica Vitivinícola*, **14**, 67-77.

Carvalho E., Costa S., Franco C., Curvelo-Garcia A.S., 2000 a. Acidification des moûts et des vins. L'utilisation des acides L-tartrique, L-lactique et DL-malique, *C.R. XXV Congrès Mondial de la Vigne et du Vin*, **2**, 287-293.

Carvalho E., Costa S., Mota D., Soares A., Curvelo-Garcia A.S., 2000 b. Acidificação de mostos e vinhos com os ácidos L(+)-tartárico, L(+)-láctico e DL-málico, EVN/INIA. CEE, 1990. *Reg (CEE) n° 2676/90*, L272.

Costa S., Rodrigues S., Amador P., Carvalho E., Caldeira I., Spranger M.I., Curvelo-Garcia A.S., 1998. Análise automatizada em Enologia. Sua evolução e perspectivas futuras. *Actas do 4º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo*, **2**, 237-245.

Curvelo-Garcia A.S., Godinho M.C., 1988. A automatização da análise de vinhos por fluxo contínuo segmentado, *Actas do III Encontro Luso-Galego de Química*, 80.

Machado M., Curvelo-Garcia A.S., 1999. Le dosage de l'acide D(+)-malique dans les vins avec des faibles teneurs, en employant la méthode enzymatique, *Ciência e Técnica Vitivinícola*, **14**, 15-19.

