

## 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  $\text{pH}$ . É de facto, o teor ácido e o  $\text{pH}$  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  $\text{CO}_2\text{Ca}$  e  $\text{CO}_2\text{K}_2$ , 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  $\beta_j$  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 ( $\text{SO}_4\text{Ca}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ ).

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  $\text{pH}_f$  são os valores resultantes do lote para a acidez total, poder tampão e pH.  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $\text{pH}_1$  e  $\text{pH}_2$  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  $\beta_{j_f}$  é o seu coeficiente de carga a  $\text{pH}_f$ , 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.

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

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

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

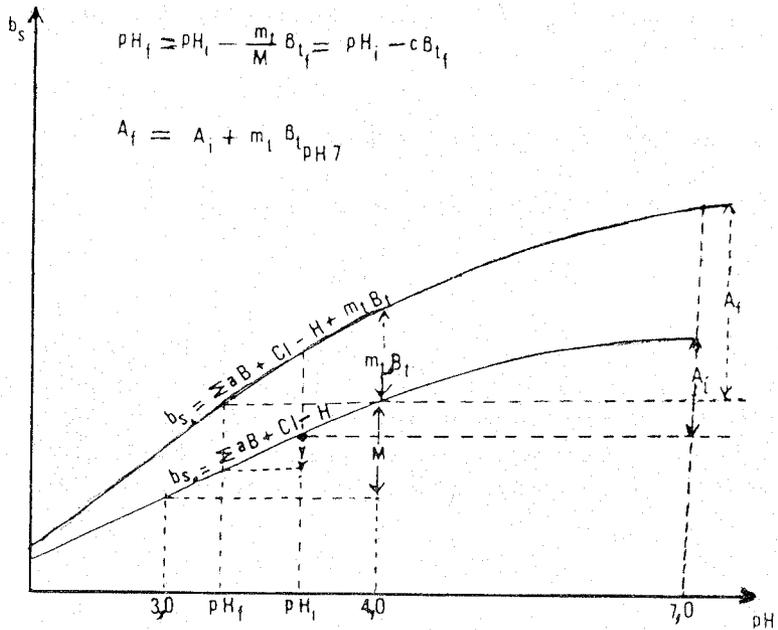


Fig. 1 — Acidificação com ácido tartárico. Efeito da acidificação com  $m_t$  mM/l de ácido tartárico no pH e na acidez total.

*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

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

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

donde

(13)

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

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

(14)

$$pH_f = pH_i - c \beta_{tf}$$

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

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

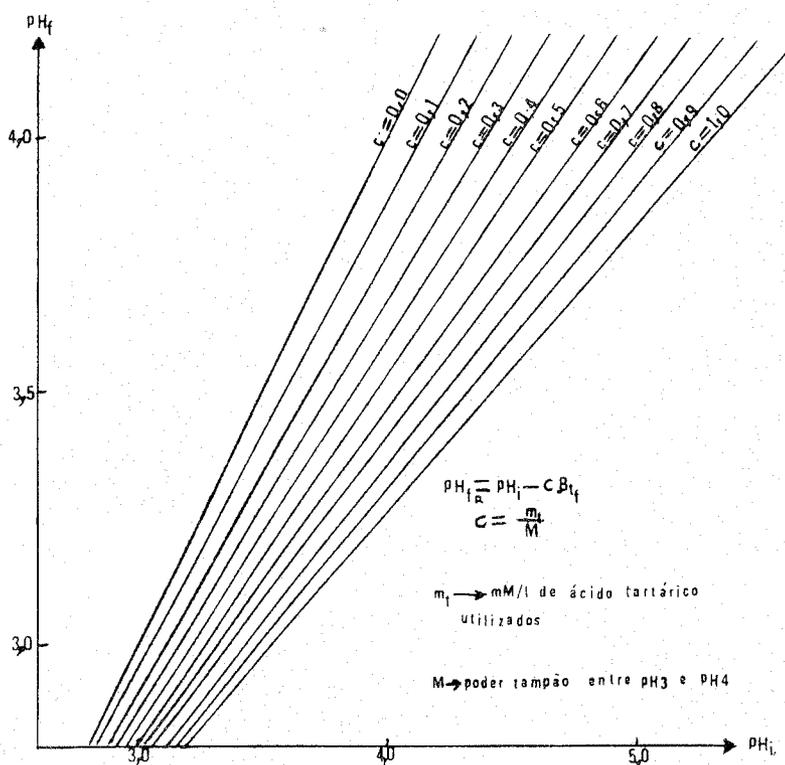


Fig. 2 — Acidificação com ácido tartárico. Valores de  $\text{pH}_f$

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

*Acidification avec de l'acide tartrique. Valeurs de  $\text{pH}_f$*

*et  $\text{pH}_i$  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 <sub>f</sub>						
	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<sub>i</sub> para pH<sub>f</sub> multiplica-se o número encontrado na intersecção de pH<sub>i</sub> com pH<sub>f</sub>, pela acidez total A<sub>i</sub>, 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<sub>i</sub> 3,6 e A<sub>i</sub> = 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  $\text{pH}_i$  pour  $\text{pH}_f$  on fait la multiplication du chiffre trouvé dans l'interception de  $\text{pH}_i$  avec  $\text{pH}_f$ , 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  $\text{pH}_i$  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  $\text{pH}_i$ , 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 ( $\text{pH}_f$ ), 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  $\text{pH}_f$ , 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  $\text{pH}_i$ ,  $A_i$  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.

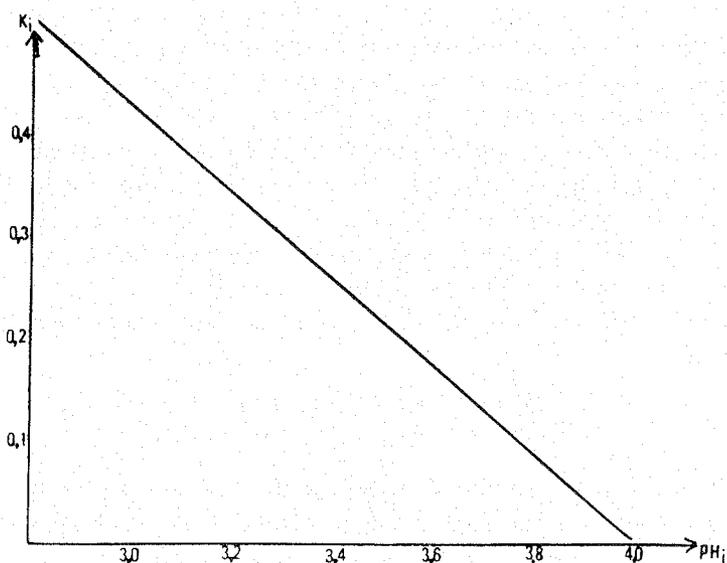


Fig. 3 — Valores de  $K_i$  em função de  $pH_i$ .  
 Valeurs de  $K_i$  em fonction de  $pH_i$ .

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

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

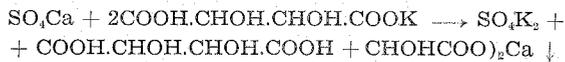
$$(16) \quad A_f = A_i + m_t \beta_{t_{pH 7,0}}$$

#### 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  $\text{SO}_4\text{Ca}$  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  $\text{pH}_f$ .

$M$ ,  $\text{pH}_i$ ,  $\text{pH}_f$  e  $\beta_{tf}$  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  $\text{pH}_i$  a  $\text{pH}_f$ , e o poder tampão  $M$ , expresso em  $\text{mE/l}$ , a qual é traduzida pela Fig. 4.

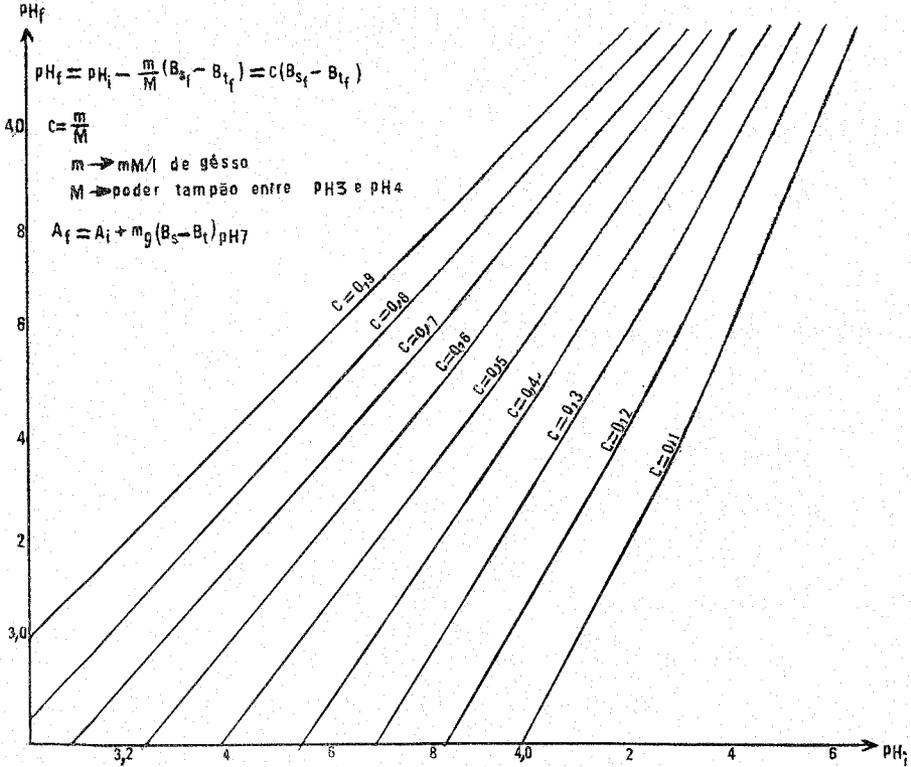


Fig. 4 — Correção ácida com gesso.  
 Correction acide avec de la plâtre.

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.

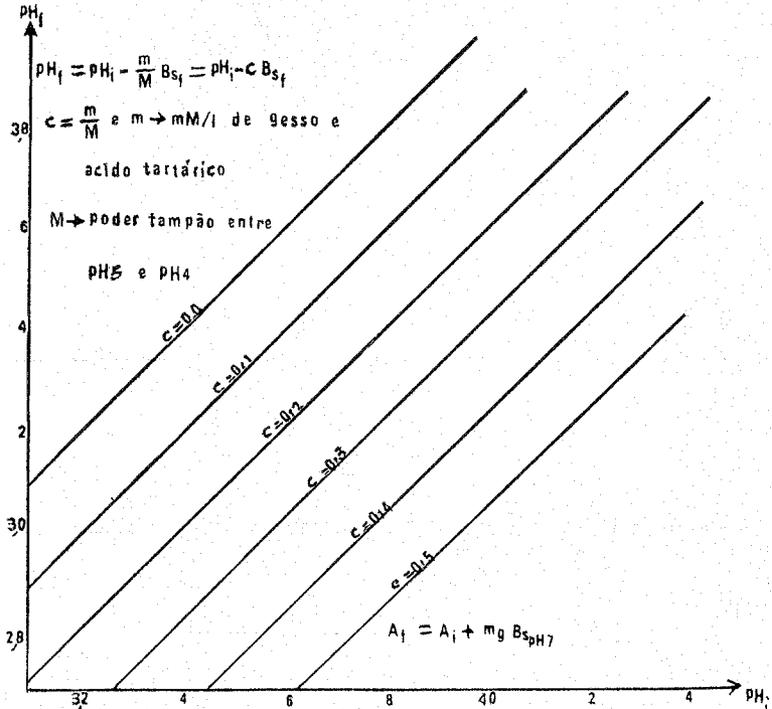


Fig. 5 — Correcção ácida com «gesso + ácido tartárico» em proporções equimoleculares.

*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:  $\text{CO}_3\text{HK}$ ,  $\text{CO}_3\text{K}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{Ca}$  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.

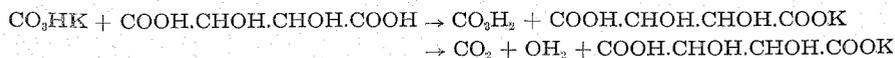
#### *Desacidificação com mostos ou vinhos menos ácidos*

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 $\text{CO}_3\text{HK}$ e $\text{CO}_3\text{K}_2$*

Quando se junta  $\text{CO}_3\text{HK}$  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  $\text{CO}_3\text{HK}$  equivale à adição de uma base forte  $\text{K}^+$ .

QUADRO II

Correção com ácido tartárico e gesso em proporções equimoleculares

Correction acide avec de l'acide tartrique et de la plâtre en proportions moleculaires égales

pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>											
	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5	3,6	3,7		
2,9	5,5 (4,8)											
3,0	12,8 (9,7)	2,9 5,5 (4,8)										
3,1	16,6 (14,5)	10,9 (9,5)	3,0 5,4 (4,7)									
3,2	22,1 (19,3)	16,4 (14,3)	10,8 (9,4)	3,1 5,4 (4,7)								
3,3	27,6 (24,1)	21,9 (19,1)	16,2 (14,1)	12,2 (9,3)	3,2 5,3 (4,6)							
3,4	33,3 (29,0)	27,3 (23,8)	32,0 (18,9)	16,1 (14,0)	10,7 (9,3)	5,3 (4,6)						
3,5	38,8 (33,8)	32,8 (28,6)	27,1 (23,6)	21,4 (18,7)	15,9 (13,9)	10,5 (9,2)	3,4					
3,6	44,3 (38,6)	38,3 (33,4)	32,5 (28,3)	26,8 (23,4)	21,2 (18,5)	15,8 (13,8)	10,5 (9,2)	3,5				
3,7	49,9 (43,5)	50,1 (38,1)	37,8 (33,0)	32,1 (28,0)	31,2 (27,2)	21,1 (18,4)	15,8 (13,8)	10,4 (9,1)	3,6			
3,8	55,4 (48,3)	49,2 (42,9)	43,2 (37,7)	37,5 (32,7)	31,9 (27,8)	26,4 (23,0)	21,0 (18,3)	15,7 (13,7)	10,4 (9,1)	3,7		
3,9	60,9 (53,1)	54,7 (47,7)	48,6 (42,4)	42,9 (37,4)	37,2 (32,4)	31,8 (27,7)	26,3 (22,9)	21,0 (18,3)	15,7 (13,7)	10,4 (9,1)	5,2 (4,5)	
4,0	66,5 (58,0)	60,1 (52,4)	54,0 (47,1)	48,2 (42,0)	42,5 (37,1)	37,0 (32,3)	31,5 (27,5)	26,1 (22,8)	20,9 (18,2)	15,6 (13,6)	10,4 (9,1)	5,2 (4,5)

— 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  $\text{pH}_i$  para  $\text{pH}_f$ , multiplicar os números encontrados na intersepção de  $\text{pH}_i$  com  $\text{pH}_f$ , 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  $\text{pH}_i$  pour  $\text{pH}_f$  on fait la multiplication des chiffres trouvés sur l'intersepction de  $\text{pH}_i$  avec  $\text{pH}_f$ , 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  $\text{pH}_i$  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  $\text{pH}_f$  estiver próximo de pH 3,63. A precipitação do bitartarato vai influir no  $\text{pH}_f$  da seguinte forma:

Se  $\text{pH}_f < 3,63$ , a precipitação do bitartarato vai fazer baixar o pH, isto é, contraria a acção do  $\text{CO}_3\text{HK}$ , 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  $\text{CO}_3\text{HK}$ .

Se  $\text{pH}_f = 3,63$ , a precipitação não altera o pH. O  $\text{CO}_3\text{HK}$  actua apenas como base forte.

O efeito da desacidificação pelo  $\text{CO}_3\text{HK}$ , 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  $\text{CO}_3\text{HK}$  se empregar  $\text{CO}_3\text{K}_2$  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  $\text{CO}_3\text{HK}$

e

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

para o  $\text{CO}_3\text{K}_2$

sendo  $m$  o número de mM de  $\text{CO}_3\text{HK}$  ou de  $\text{CO}_3\text{K}_2$ , 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  $\text{CO}_3\text{K}_2$  embora mais eficiente, por cada molécula utilizada, do que o  $\text{CO}_3\text{HK}$ , 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.

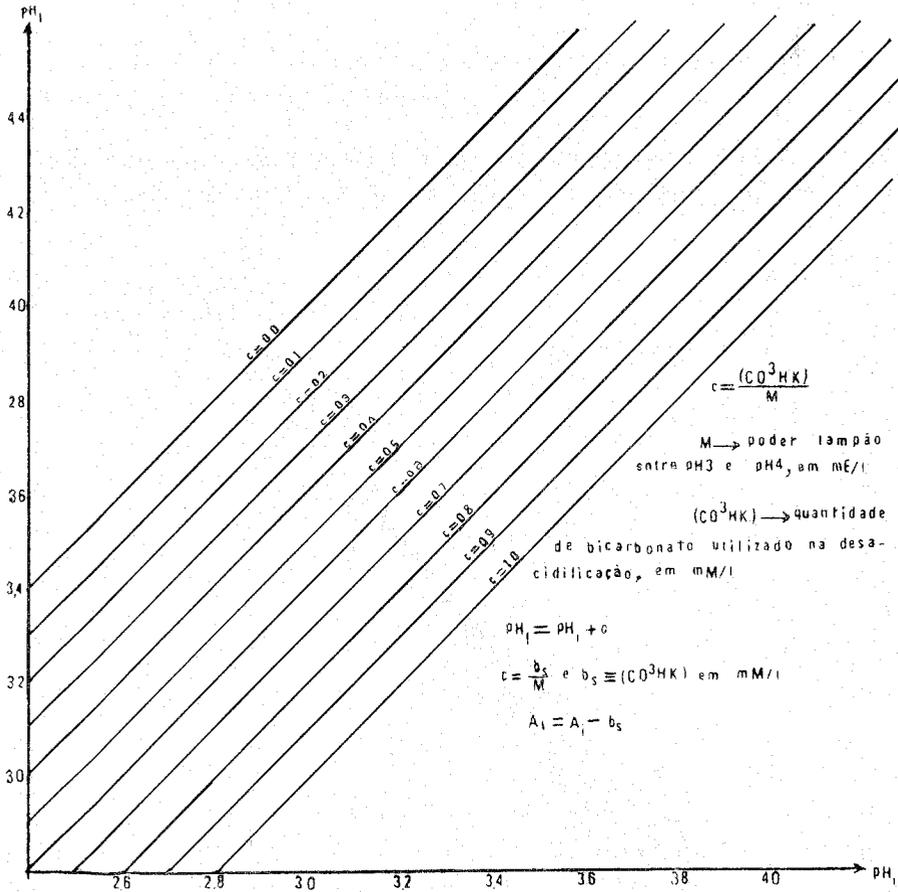


Fig. 6 — Desacidificação com  $\text{CO}_3\text{HK}$ . Valores de  $\text{pH}_f$  em função de  $\text{pH}_i$  e de  $c = \frac{m_t}{M}$ .

*Desacidification avec  $\text{CO}_3\text{HK}$ . Valeurs de  $\text{pH}_f$  en fonction de  $\text{pH}_i$  et de  $c = \frac{m_t}{M}$ .*

A acção do  $\text{CO}_3\text{HK}$  como a do  $\text{CO}_3\text{K}_2$ , é mais neutralizante do que desacidificante, pois, neste sentido, só actua, indirectamente, pela precipitação do bitartarato de potássio.

#### *Desacidificação com $\text{CO}_3\text{Ca}$*

A desacidificação com  $\text{CO}_3\text{Ca}$ , pode ser interpretada quimicamente pela reacção

(27)



Estequiometricamente, por cada mole de  $\text{CO}_3\text{Ca}$  que intervém na reacção, precipita um mole de ácido tartárico. Isto é, o

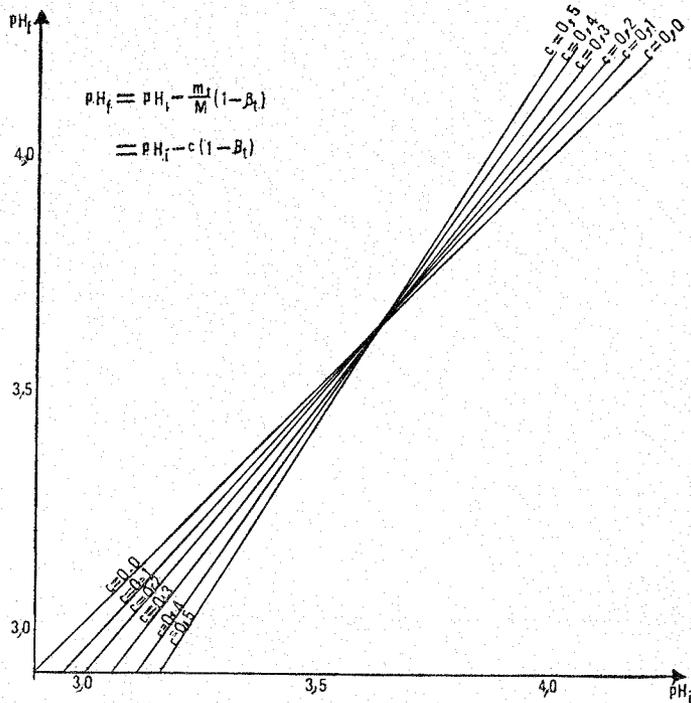


Fig. 7 — Influência da precipitação de  $m_t$  mM/l de bitartarato de potássio em função da relação  $\frac{m_t}{M}$  na variação do pH.

*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.*

$\text{CO}_3\text{Ca}$  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  $\text{CO}_3\text{HK}$  ou  $\text{CO}_3\text{K}^2$ . Estes desacidificantes não alteram, pelo menos na 1.ª fase, o quantitativo de ácidos orgânicos presentes no mosto ou no vinho, enquanto que o  $\text{CO}_3\text{Ca}$

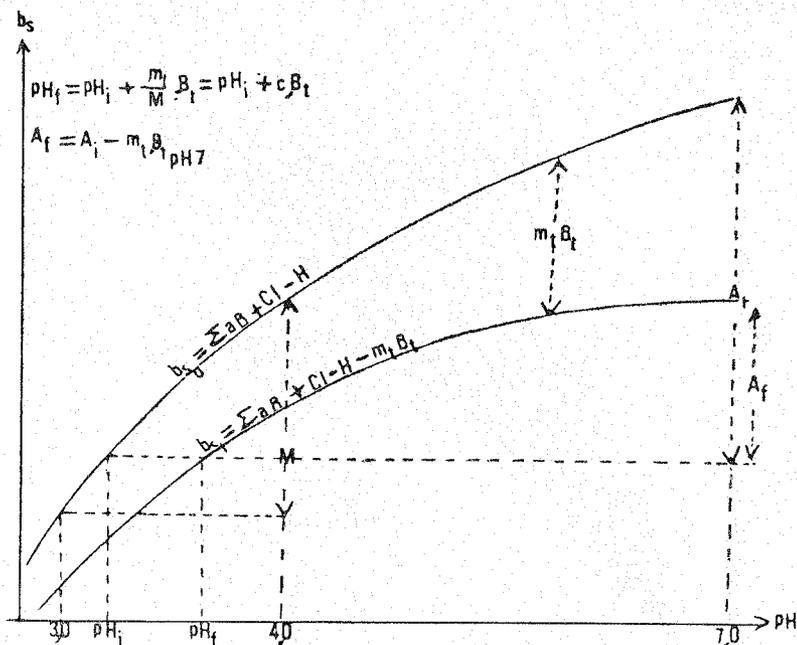


Fig. 8 — Desacidificação com  $m = m_t$  mM/l de  $\text{CO}_3\text{Ca}$ .  
*Desacidification avec  $m = m_t$  mM/l de  $\text{CO}_3\text{Ca}$ .*

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

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

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  $\text{CO}_3\text{HK}$ , em conjunto com o  $\text{CO}_3\text{Ca}$ , poderemos dizer que o  $\text{CO}_3\text{HK}$  age especialmente como neutralizante, enquanto que o  $\text{CO}_3\text{Ca}$  actua como verdadeiro desacidificante, pela remoção do ácido tartárico.

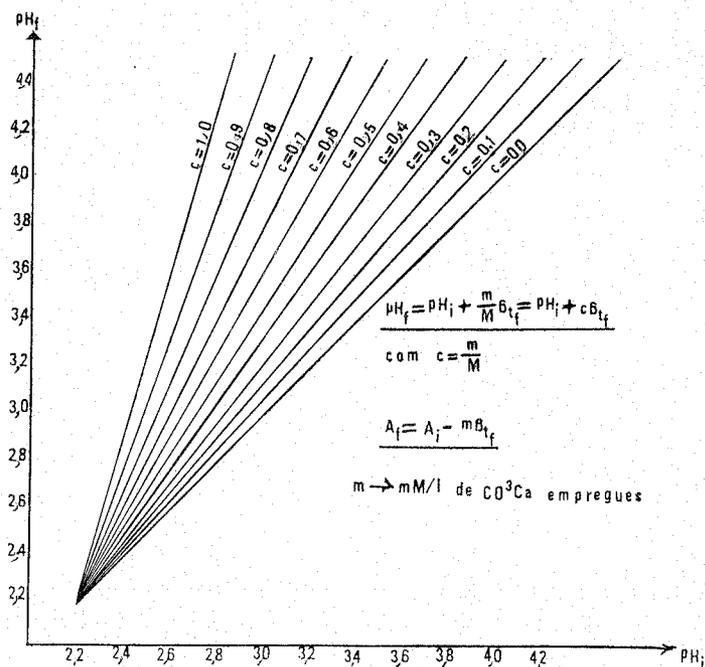


Fig. 9 — Desacidificação em  $\text{CO}_3\text{Ca}$ . Valores de  $\text{pH}_f$  em função de  $\text{pH}_i$ ,  $m$  e  $M$ . Acidez total resultante.

*Desacidification avec  $\text{CO}_3\text{Ca}$ . Valeurs de  $\text{pH}_f$  en fonction de  $\text{pH}_i$ ,  $m$  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  $\text{CO}_3\text{Ca}$ , 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  $\text{CO}_3\text{HK}$  e do  $\text{CO}_3\text{Ca}$ , no pH, a diferentes níveis de concentração.

Um dos inconvenientes apontados ao  $\text{CO}_3\text{Ca}$  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  $\text{CO}_3\text{Ca}$  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

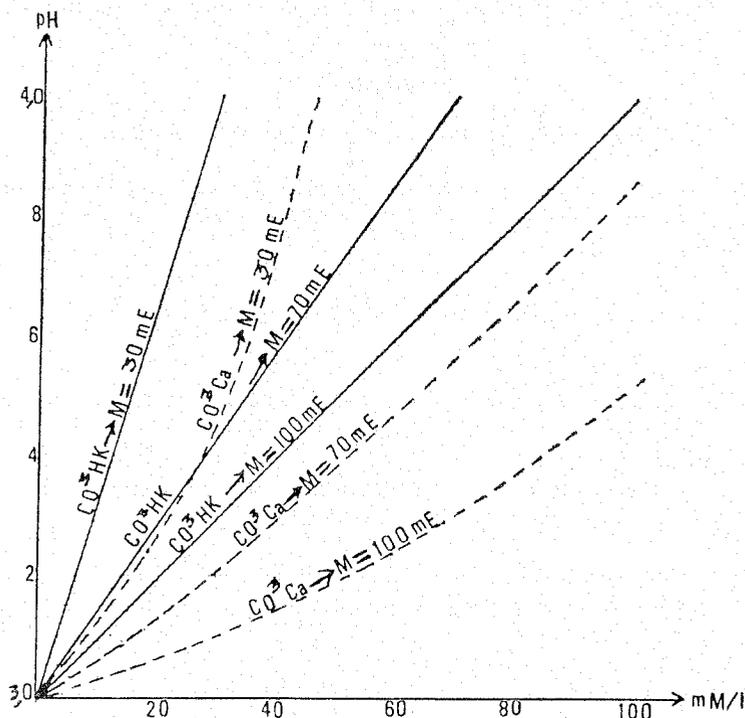


Fig. 10 — Variação do pH, em função de M, na desacidificação com  $\text{CO}_3\text{HK}$  e  $\text{CO}_3\text{Ca}$ . (M poder tampão entre pH 3,0 e pH 4,0).

*Variation du pH, en fonction de M, dans la désacidification avec  $\text{CO}_3\text{HK}$  et  $\text{CO}_3\text{Ca}$ . (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 môuts et des vins*

L'auteur, en partant des études faits sur la correction acide des môuts 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 môuts 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.