



**Soraia Raquel
Rodrigues Ferreira**

**Estabilização tartárica do vinho por adição da
carboximetilcelulose**



**Soraia Raquel
Rodrigues Ferreira**

**Estabilização tartárica do vinho por adição da
carboximetilcelulose**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Xavier, do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Mestre Ana Borralho, Diretora da Qualidade na empresa Aliança – Vinhos de Portugal, S.A.

o júri

presidente

Prof. Doutor Dmitry Victorovitch Evtugin

Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

vogais

Prof. Doutor Jorge Manuel Alexandre Saraiva

Investigador Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Engenheira Ana Carla Ribeiro Borralho

Diretora da Qualidade da Aliança – Vinhos de Portugal, S.A.

agradecimentos

Gostaria de agradecer a um variado número de pessoas, cuja ajuda se revelou importante durante a elaboração deste trabalho.

Agradeço à Professora Doutora Ana Xavier, do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, pela orientação científica ao longo da realização do trabalho, ajuda e constante disponibilidade.

À Engenheira Ana Borralho e ao Engenheiro Francisco Antunes, da Aliança – Vinhos de Portugal S.A., pela proposta do tema de investigação, ajuda, orientação e incentivo.

A todos os funcionários da empresa já referida, por me terem acolhido tão bem, pelo apoio, e conhecimentos transmitidos.

Ao Engenheiro Ari de Mari e à Doutora Marilene, pela disponibilidade sempre presente durante a realização de alguns testes efetuados.

Por fim, e por isso não menos importante, gostaria de agradecer à minha família e amigos pelo infinito e incondicional apoio que me deram durante este curso.

palavras-chave

Vinho, bitartarato de potássio, estabilidade tartárica, carboximetilcelulose.

resumo

A estabilização tartárica dos vinhos é uma etapa importante durante o processo de produção do vinho, que impede a precipitação de cristais de bitartarato de potássio, após engarrafamento. A autorização da adição da carboximetilcelulose (CMC) ao vinho, desde 2009, veio disponibilizar um novo campo de ação na estabilização tartárica do vinho. A concentração máxima da carboximetilcelulose admitida por lei no vinho é de 100 mg/L. A utilização da CMC é uma das técnicas de estabilização com menores custos associados e com menor impacto ambiental. O principal objetivo deste trabalho, desenvolvido na Aliança – Vinhos de Portugal S.A., foi estudar o efeito de diferentes soluções comerciais de CMC, das marcas Enartis, Proenol e Vienol, na estabilização tartárica de quatro vinhos produzidos nesta empresa: um branco, um rosé e dois tintos. Primeiramente, fez-se uma caracterização físico-química dos vinhos e verificou-se que todos os parâmetros se encontravam dentro dos limites legais. Após introdução das referidas soluções de CMC repetiu-se a determinação dos parâmetros com influência na estabilidade tartárica, nomeadamente a concentração de potássio e cálcio, e o pH, tendo-se verificado que não se alteraram. Determinou-se a estabilidade tartárica de cada vinho, com a concentração máxima admitida de CMC ao longo do tempo, através de duas metodologias: o teste da congelação (qualitativo) e o teste do mini-contacto (quantitativo). Com base no teste da congelação constatou-se que à partida todos os vinhos possuíam instabilidade tartárica, e que apenas o vinho branco ficou estável, após adição da solução de CMC das marcas Enartis e Proenol. Pelo teste do mini-contacto, verificou-se que os vinhos tintos já eram estáveis antes da adição de CMC e assim permaneceram depois das referidas adições. Os vinhos branco e rosé, à partida, já apresentavam instabilidade tartárica: as soluções das marcas Enartis e Proenol estabilizaram o vinho branco mas o vinho rosé ficou estável apenas com a solução de CMC da Proenol. A solução de CMC da marca Vienol não conseguiu estabilizar nenhum dos vinhos. Com vista à determinação da concentração mínima eficaz de cada solução de CMC, na estabilidade dos vinhos, testaram-se as seguintes concentrações de CMC, 50, 75, e 100 mg/L, através do teste do mini-contacto. Os vinhos tintos mantiveram o mesmo nível de estabilidade após introdução das diferentes concentrações aplicadas, para todas as soluções testadas. Relativamente aos vinhos branco e rosé, verificou-se que a concentração de 50 mg/L em CMC das soluções das marcas Enartis e Proenol já foi suficiente para promover estabilização. Os resultados obtidos demonstraram que a solução de CMC Proenol revelou ser a solução testada mais eficaz, uma vez que promoveu a maior estabilização tartárica dos vinhos.

Realizou-se ainda um teste à escala industrial, usando um depósito com 50 000 L do vinho branco estudado, por adição da concentração máxima admitida de CMC com a solução da Proenol. Porém, este ensaio não comprovou os resultados do ensaio laboratorial respectivo uma vez que não se verificou estabilidade ao longo do tempo.

keywords

Wine, potassium bitartrate, tartaric stability, carboxymethylcellulose.

abstract

The tartaric stabilization of wines is an important step in the production process of wines, as it prevents the precipitation of potassium bitartrate crystals, after bottling. The permission to add carboxymethylcellulose (CMC), since 2009, has made available a new field of action in the tartaric stabilization. The maximum concentration of CMC, permitted by law, on wine is 100 mg/L. The use of CMC is one of the stabilization techniques with lower costs and with minimal environmental impact. The main goal of this work, developed in the enterprise Alliance - Wines of Portugal S.A., was to study the effect of addition of different commercial solutions of CMC in the tartaric stabilization of four wines of their own production: a white, a rosé and two reds. First, it was made a physical and chemical characterization of wines and it was found that all parameters were within the legal limits. After introduction of CMC solutions the determination of the parameters that influence tartaric stability were repeated, namely potassium and calcium concentrations, pH, and no changes were found. The tartaric stability of each wine was determined with the maximum permissible concentration of CMC over time, using two methodologies: the freezing test (qualitative) and the mini contact test (quantitative). Based on the freezing test it was found that all the wines had tartaric instability and that only the white wine became stable, after addition of CMC solutions of the brands Enartis and Proenol. At the mini-contact test, it was verified that red wines were already stable before the addition of CMC and remained so after the referred additions. The white and rosé wines presented tartaric instability. The solutions of the brands Enartis and Proenol stabilized the white wine but the rosé wine became stable only with the Proenol. The CMC solution of the brand Vienol failed to stabilize any wine. In order to determine the minimum effective concentration of each CMC solution, on the stability of wines, different concentrations of CMC were tested, 50, 75, and 100 mg/L, through the mini-contact test. The red wines maintained the same level of stability after introduction of the various concentrations applied for all solutions. Regarding the white and rosé wines, it was found that the concentration of 50 mg/L of CMC with the solutions of the brands Enartis and Proenol was enough to promote stabilization. The results showed that the CMC solution of Proenol proved to be the most effective solution since it promoted higher tartaric stabilization of the wines. Finally, an industrial scale test was carried out, using a 50 000 L deposit of the white wine, by adding the maximum permissible concentration of CMC with the solution of Proenol. However, this test did not show respective results of the laboratory test since stability over time was not observed.

Índice

Introdução	1
Capítulo 1. Revisão Bibliográfica	3
1. 1. Processo de produção do vinho	4
1. 2. Tipos de instabilidade presentes no vinho.....	7
1. 2. 1. Instabilidade tartárica.....	7
1. 2. 2. Instabilidade férrica	11
1. 2. 3. Instabilidade cúprica	12
1. 2. 4. Instabilidade proteica	12
1. 2. 5. Instabilidade da matéria corante	13
1. 3. Caracterização físico-química dos vinhos	13
1. 4. Determinação do risco de precipitação tartárica	15
1. 4. 1. Teste de frio	16
1. 4. 2. Produto da Concentração	16
1. 4. 3. Teste do mini-contacto	17
1. 4. 4. Teste da temperatura de saturação.....	17
1. 5. Técnicas de estabilização	19
1. 5. 1. Métodos Subtrativos.....	19
1. 5. 2. Métodos preventivos	23
Capítulo 2. Secção Experimental.....	27
2. 1. Materiais.....	28
2. 2. Aplicação das soluções de cmc nos vinhos.....	28
2. 2. 1. Ensaio laboratoriais	28
2. 2. 2. Ensaio industrial.....	28
2. 3. Análises físico-químicas	29
2. 3. 1. Massa volúmica.....	29
2. 3. 2. Anidrido sulfuroso livre e total.....	29
2. 3. 3. Acidez total.....	31
2. 3. 4. Acidez volátil.....	31
2. 3. 5. pH	32
2. 3. 6. Grau alcoólico adquirido	32
2. 3. 7. Turbidez.....	33
2. 3. 8. Catiões metálicos	33
2. 4. Avaliação da estabilidade tartárica.....	35
2. 4. 1. Teste do Mini-contacto	35
2. 4. 2. Teste da congelação	35

Capítulo 3. Resultados e Discussão	37
3. 1. Caracterização físico-química dos vinhos	38
3. 2. Perfil da estabilidade dos vinhos	39
3. 2. 1. Avaliação qualitativa pelo teste da congelação	39
3. 2. 2. Avaliação quantitativa pelo teste do mini-contacto	42
3. 3. Estudo da influência da concentração da carboximetilcelulose	49
3. 3. 1. Análise quantitativa da estabilidade dos vinhos através do teste do mini-contacto ..	49
3. 3. 2. Influência da concentração de carboximetilcelulose na concentração dos iões potássio e cálcio, e pH dos vinhos	53
Capítulo 4. Conclusão	57
Referências	59
Anexos.....	65
Anexo A. Dedução das equações usadas na determinação da acidez total e acidez volátil ..	66
Anexo B. Fichas técnicas das soluções comerciais de CMC testadas	67
Anexo C. Valores obtidos durante a avaliação da estabilidade tartárica, no teste do mini- contacto	73

Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama esquemático da produção de vinho Branco, Rosé e Tinto (Infovini, 2013).....	5
Figura 2. Estrutura química do ácido tartárico - H_2T (A), e das respetivas formas ionizadas: o ião bitartarato - HT^- (B), e o ião tartarato - T^{2-} (C).....	7
Figura 3. Distribuição do ácido tartárico e respetivas formas ionizadas, numa solução aquosa. (Adaptado de Vigara and Amores, 2010)	10
Figura 4. Exemplo de um gráfico obtido na determinação da condutividade das duas amostras (sem e com adição de cristais de bitartarato de potássio), em função da temperatura. (Adaptado de Narciso et al., 2005).....	18
Figura 5. Diagrama ilustrativo do princípio da eletrodialise. (Streit, 2006)	21
Figura 7. Representação esquemática da produção de CMC. (Bosso et al. 2010).....	24
Figura 8. Estrutura da carboximetilcelulose (DS=1). n – grau de polimerização. (Adaptado de Biswal and Singh, 2004)	25
Figura 9. Valores da condutividade obtidos no teste do mini-contacto para o vinho branco CM12.43	
Figura 10. Valores da condutividade obtidos no teste do mini-contacto para o vinho rosé CM 12..43	
Figura 11. Valores da condutividade obtidos no teste do mini-contacto para o vinho tinto Bairrada 11.....	44
Figura 12. Valores da condutividade obtidos no teste do mini-contacto para o vinho tinto Douro 12.	44
Figura 13. Variação da condutividade, em função do tempo, do vinho branco CM 12.	45
Figura 14. Variação da condutividade, em função do tempo, do vinho rosé CM 12.	45
Figura 15. Variação da condutividade, em função do tempo, do vinho tinto Bairrada 11.	46
Figura 16. Variação da condutividade, em função do tempo, do vinho tinto Douro 12.	47
Figura 17. Variação da condutividade do vinho “branco CM 12” após adição de 100 mg/L de CMC com a solução da Proenol.....	48
Figura 18. Variação da condutividade em função da concentração da carboximetilcelulose, do vinho branco CM 12.	50
Figura 19. Variação da condutividade em função da concentração da carboximetilcelulose, do vinho rosé CM 12.	50
Figura 20. Variação da condutividade, em função da concentração da carboximetilcelulose, do vinho tinto Bairrada 11.....	51
Figura 21. Variação da condutividade em função da concentração da carboximetilcelulose, do vinho tinto Douro 12.	52
Figura 22. Concentrações dos iões cálcio e potássio, e pH, no vinho Branco CM 12, após introdução da solução de carboximetilcelulose da marca Enartis.	53
Figura 23. Concentrações dos iões cálcio e potássio, e pH, no vinho Branco CM 12, após introdução da solução de carboximetilcelulose da marca Proenol.....	53

Figura 24. Concentrações dos iões cálcio e potássio, e pH, no vinho Branco CM 12, após introdução da solução de carboximetilcelulose da marca Vienol.	53
Figura 25. Concentrações dos iões cálcio e potássio, e pH, no vinho Rosé CM 12, após introdução da solução de carboximetilcelulose da marca Enartis.	53
Figura 26. Concentrações dos iões cálcio e potássio, e pH, no vinho Rosé CM 12, após introdução da solução de carboximetilcelulose da marca Proenol.	54
Figura 27. Concentrações dos iões cálcio e potássio, e pH, no vinho Rosé CM 12, após introdução da solução de carboximetilcelulose da marca Vienol.	54
Figura 28. Concentrações dos iões cálcio e potássio, e pH, no vinho Tinto Bairrada 11, após introdução da solução de carboximetilcelulose da marca Enartis.	54
Figura 29. Concentrações dos iões cálcio e potássio, e pH, no vinho Tinto Bairrada 11, após introdução da solução de carboximetilcelulose da marca Proenol.	54
Figura 30. Concentrações dos iões cálcio e potássio, e pH, no vinho Tinto Bairrada 11, após introdução da solução de carboximetilcelulose da marca Vienol.	54
Figura 31. Concentrações dos iões cálcio e potássio, e pH, no vinho Tinto Douro 12, após introdução da solução de carboximetilcelulose da marca Enartis.	54
Figura 32. Concentrações dos iões cálcio e potássio, e pH, no vinho Tinto Douro 12, após introdução da solução de carboximetilcelulose da marca Proenol.	55
Figura 33. Concentrações dos iões cálcio e potássio, e pH, no vinho Tinto Douro 12, após introdução da solução de carboximetilcelulose da marca Vienol.	55

Índice de Tabelas

Tabela 1. Solubilidade dos sais tartáricos, a 20°C. (Adaptado de Vigara and Amores, 2010).....	10
Tabela 2. Solubilidade (g/L) de bitartrato de potássio, em várias soluções hidroalcoólicas. (Adaptado de Vigara and Amores, 2010)	11
Tabela 3. Limites de parâmetros físico-químicos legislados para o vinho branco, rosé e tinto.....	15
Tabela 4. Identificação dos vinhos.....	28
Tabela 5. Volumes das soluções aquosas da carboximetilcelulose aplicadas nos vinhos.	28
Tabela 6. Condições experimentais durante a determinação de cada elemento.	34
Tabela 7. Valores limite da variação da condutividade, definidos para cada zona de estabilidade.	35
Tabela 8. Parâmetros físico-químicos dos vinhos estudados.	38
Tabela 9. Resultados visuais obtidos no teste da congelação para todos os vinhos.....	40
Tabela 10. Resultados visuais obtidos do teste da congelação para os vinhos branco CM 12 e rosé CM 12.	41
Tabela 11. Resultados visuais obtidos do teste da congelação para os vinhos tintos Bairrada 11 e Douro 12.....	41
Tabela A.16. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do ensaio-padrão do Vinho Verde CM 12. .	73
Tabela A.17. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do ensaio industrial do vinho Branco CM 12, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da Proenol.....	73
Tabela A.18. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do vinho Branco CM 12, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da Enartis.	73
Tabela A.19. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do vinho Branco CM 12, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da Proenol.	74
Tabela A.20. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do vinho Verde CM 12, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da Vienol.	74
Tabela A.21. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do ensaio-padrão do Vinho Rosé CM 12. ..	74
Tabela A.22. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do vinho Rosé CM 12, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da marca Enartis.	75
Tabela A.23. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do vinho Rosé CM 12, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da marca Proenol.	75

Tabela A.24. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do vinho Rosé CM 12, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da marca Vienol.	76
Tabela A.25. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do ensaio-padrão do Vinho tinto Bairrada 11.	76
Tabela A.26. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do vinho Tinto Bairrada 11, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da marca Enartis.	76
Tabela A.27. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do vinho Tinto Bairrada 11, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da marca Proenol.	77
Tabela A.28. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do vinho Tinto Bairrada 11, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da marca Vienol.	77
Tabela A.29. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do ensaio-padrão do Vinho Tinto Douro 12.	77
Tabela A.30. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do vinho Tinto Douro 12, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da marca Enartis.	78
Tabela A.31. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do vinho Tinto Douro 12, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da marca Proenol.	78
Tabela A.32. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do vinho Tinto Douro 12, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da marca Vienol.	79
Tabela A.33. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes concentrações de CMC da marca Enartis, do vinho Branco CM 12.....	79
Tabela A.34. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes concentrações de CMC da marca Proenol, do vinho Branco CM 12.....	79
Tabela A.35. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes concentrações de CMC da marca Vienol, do vinho Branco CM 12.	80

Tabela A.36. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes concentrações de CMC da marca Enartis, do vinho Rosé CM 12.	80
Tabela A.37. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes concentrações de CMC da marca Proenol, do vinho Rosé CM 12.	80
Tabela A.38. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes concentrações de CMC da marca Vienol, do vinho Rosé CM 12.	80
Tabela A.39. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes concentrações de CMC da marca Enartis, do vinho Tinto Bairrada 11.....	81
Tabela A.40. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes concentrações de CMC da marca Proenol, do vinho Tinto Bairrada 11.	81
Tabela A.41. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes concentrações de CMC da marca Vienol, do vinho Tinto Bairrada 11.....	81
Tabela A.42. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes concentrações de CMC da marca Enartis, do vinho Tinto Douro 12.....	82
Tabela A.43. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes concentrações de CMC da marca Proenol, do vinho Tinto Douro 12.....	82
Tabela A.44. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes concentrações de CMC da marca Vienol, do vinho Tinto Douro 12.....	82

Lista de Símbolos e abreviaturas

- $\overline{\Delta C}$ – média da variação da condutividade do vinho ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
- P_{CaT} - produto de solubilidade do tartarato de cálcio
- P_{KHT} - produto de solubilidade do bitartarato de potássio
- $[\text{HT}^-]$ – concentração do ião bitartarato (mol/L)
- $[\text{T}^{2-}]$ – concentração do ião tartarato (mol/L)
- $[\text{TH}_2]$ – concentração de ácido tartárico (mol/L)
- ΔC – variação da condutividade do vinho ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
- A_{T} – acidez total ($\text{g}_{\text{ácido tartárico}}/\text{L}$)
- A_{v} – acidez volátil ($\text{g}_{\text{ácido acético}}/\text{L}$)
- Branco CM 12 – vinho branco Casal Mendes 2012
- C – condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
- Ca^{2+} – ião cálcio (mg/L)
- $C_{\text{ácido}}$ – concentração de ácido (mol/L)
- CaT – tartarato de cálcio
- C_{f} – condutividade final do vinho ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
- C_{i} – condutividade inicial do vinho ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
- CMC – carboximetilcelulose
- CMC – carboximetilcelulose (mg/L)
- C_{NaOH} – concentração da solução de hidróxido de sódio (mol/L)
- CP – produto de concentração de ácido tartárico e iões de potássio (mol^2/L^2)
- Cu^+ e Cu^{2+} – cobre sob todas as formas presentes no vinho (mg/L)
- DP - grau de polimerização
- DS – grau de substituição
- ε – constante dielétrica
- Enartis – solução aquosa de carboximetilcelulose da marca Enartis
- F_{c} – fator de correção de hidróxido de sódio
- F_{c1} – fator de correção da solução de iodo
- Fe^{2+} e Fe^{3+} – ferro sob todas as formas presentes no vinho (mg/L)
- K^+ – ião potássio (mg/L)
- $K_{\text{a,1}}$ – constante de acidez do ácido tartárico
- $K_{\text{a,2}}$ – constante de acidez do ião bitartarato
- KHT – bitartarato de potássio
- M – molaridade (mol/L)
- NIR – espectroscopia de infravermelho próximo
- NTU – unidades nefelométricas de turbidez
- OIV – Organização Internacional da Vinha e do Vinho
- Proenol – solução aquosa de carboximetilcelulose da marca Proenol
- P_{s} – produto de solubilidade
- R – nível de saturação do vinho
- Rosé CM 12 – vinho rosé Casal Mendes 2012

SO₂ livre – anidrido sulfuroso na forma livre (mg/L)
SO₂ total – anidrido sulfuroso total (mg/L)
T – temperatura (°C)
t – tempo (dias)
TAV – grau alcoólico volúmico (% v/v)
Tinto Bairrada 11 – vinho tinto Bairrada 2011
Tinto Douro 12 – vinho tinto Douro 2012
T_{sat} – temperatura de saturação do vinho (°C)
V₁ – volume da solução de iodo gasto na titulação no anidrido sulfuroso livre (mL)
V₂ – volume da solução de iodo gasto na titulação no anidrido sulfuroso combinado (mL)
V_{ácido} – volume de ácido (mL)
Vienol - solução aquosa de carboximetilcelulose da marca Vienol
V_{NaOH} – volume da solução de hidróxido de sódio (mL)
V_{NaOH} – volume da solução de hidróxido de sódio (mL)
ρ – massa volúmica (g/mL)
ρ (20 °C) – massa volúmica a 20 °C (g/mL)
ρ (T) – massa volúmica à temperatura T (g/mL)

INTRODUÇÃO

O vinho atravessa várias etapas durante a sua produção, desde a vindima à fermentação do mosto, até o momento do seu consumo. Na fase final de produção, o vinho pode ser estabilizado tartaricamente. Este processo é fundamental, uma vez que impede a precipitação de cristais de bitartarato de potássio, após engarrafamento. Durante a fermentação, dão-se algumas mudanças que alteram a solubilidade deste sal promovendo a formação e precipitação de cristais de bitartarato de potássio, que aos poucos se depositam no fundo da garrafa (Vigara and Amores, 2010). Quando um vinho não estabilizado é engarrafado e armazenado a baixas temperaturas, ocorre a precipitação de cristais de bitartarato de potássio (Gonçalves et al., 2003). De forma a garantir que não haja risco de precipitação dos cristais de bitartarato de potássio em garrafa, a maioria dos vinhos portugueses é submetida a tratamentos de estabilização tartárica (Santos et al., 2000). Atualmente verifica-se um aumento do interesse do consumidor, sobre o impacto ambiental resultante de práticas processuais e uma crescente pressão, de entidades governamentais, para a implementação de processos mais sustentáveis do ponto de vista ambiental (Rugani et al., 2013). O tratamento de estabilização mais antigo consiste no arrefecimento prolongado do vinho abaixo da temperatura de cristalização do bitartarato de potássio, mas acima da temperatura de congelação do próprio vinho. Recentemente têm surgido novas formas de estabilizar o vinho a nível tartárico, que apresentam menores custos e menor impacto para o meio ambiente. Em 2009, a Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV) aprovou o uso da carboximetilcelulose (CMC) na estabilização tartárica de todos os vinhos. Este trabalho, desenvolvido na empresa Aliança Vinhos de Portugal S.A., pretende avaliar o poder estabilizante e influência em alguns parâmetros físico-químicos, resultantes da adição da carboximetilcelulose a vinhos brancos, rosés e tintos. Deste modo, este trabalho teve como principal objetivo o estudo da adição de CMC na estabilização tartárica de vinhos. Para isso estudaram-se 4 vinhos: um branco (branco Casal Mendes 2012) um rosé (rosé Casal Mendes 2012) e dois tintos (tinto Bairrada 2011 e tinto Douro 2012), nos quais se testou a adição de 3 soluções comerciais de CMC (das marcas Enartis, Proenol e Vienol), e respectiva influência da concentração de CMC, na estabilidade dos vinhos.

Fez-se ainda a comparação de dois testes para determinação da estabilidade tartárica: o teste da congelação e o teste do mini-contacto. Por fim fez-se um ensaio em escala industrial e comparou-se com o ensaio laboratorial.

Capítulo 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. 1. PROCESSO DE PRODUÇÃO DO VINHO

O processo que se inicia com a colheita das uvas (vindima) e termina no engarrafamento é designado por vinificação. Na figura 1, encontram-se representados de forma esquemática o processo de produção de vinho branco, rosé, e tinto. O vinho branco é elaborado apenas pela fermentação do sumo de uva, com o objetivo de produzir um vinho que não contém elementos provenientes das partes sólidas da uva ou seja, películas, grainhas e engaço. Na elaboração do vinho tinto, a fermentação realiza-se com as partes sólidas da uva, proporcionando a criação de vinhos de grande complexidade (Ivanova et al., 2011; Peynaud, 1993). Os vinhos rosés podem ser elaborados através de métodos semelhantes aos do vinho branco ou tinto. De seguida, far-se-á uma breve descrição das várias etapas.

- **Receção:** Após chegada das uvas, algumas amostras (contendo em média 200 a 500 bagos) são submetidas a alguns testes. Os bagos de cada amostra são contabilizados, pesados e esmagados. De seguida, determina-se o pH, a acidez e estima-se o grau alcoólico provável, do vinho final a obter, partindo do sumo resultante do esmagamento (Ferreira et al., 2008; Peynaud, 1993).
- **Desengace/Esmagamento:** O desengace consiste na separação dos bagos do suporte, o canganho. O desengace é total ou parcial, dependendo do tipo de vinho. O esmagamento consiste em romper a película dos bagos por forma a estes libertarem o seu sumo.
- **Prensagem:** consiste na extração do sumo dos bagos por ação de uma prensa. Nos vinhos brancos, esta operação é efetuada antes da fermentação alcoólica (Infovini, 2013).
- **Decantação:** o processo de decantação consiste na separação das partes sólidas (borra) do sumo das uvas (mosto).
- **Fermentação alcoólica:** processo biológico que resulta de forma global na transformação da glucose e frutose em etanol e dióxido de carbono por ação de leveduras (Delanoe et al., 1997; Peynaud, 1993).
- **Trasfega:** nesta etapa, o vinho é filtrado e transferido para um depósito limpo (Infovini, 2013).

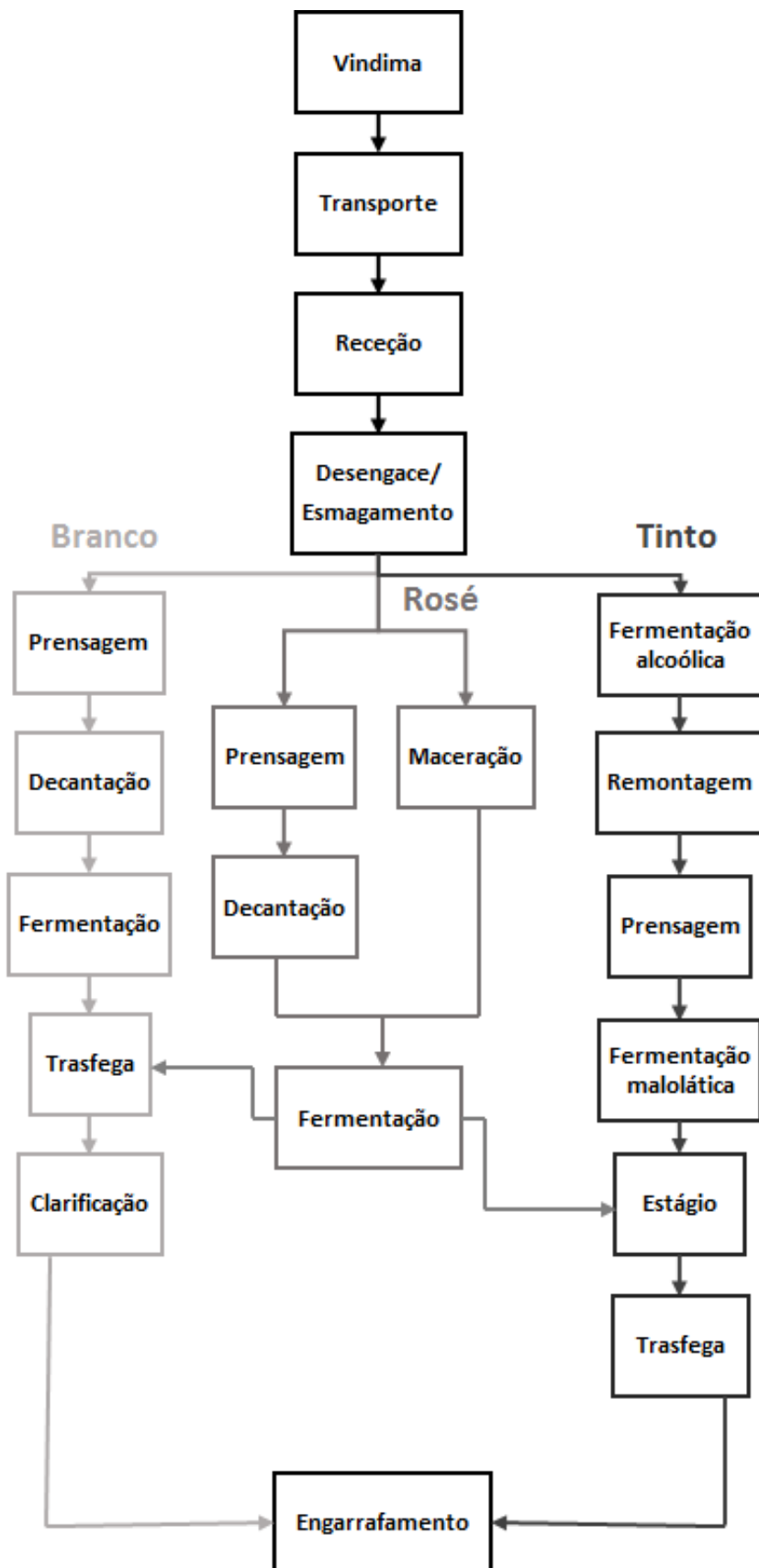


Figura 1. Diagrama esquemático da produção de vinho Branco, Rosé e Tinto (Infovini, 2013).

- **Clarificação:** esta etapa (exclusiva do processo de vinificação do vinho branco) tem o objetivo de eliminar todas as impurezas em suspensão no vinho. Existem duas técnicas de clarificação: a colagem e a filtração. Na colagem, adiciona-se ao vinho um produto clarificante (ex: gelatina, bentonite (argila)), que atrai e arrasta as impurezas, provocando a sedimentação das partículas em suspensão. O processo de filtração consiste na passagem do vinho por um filtro, que retém as partículas e impurezas em suspensão (Infovini, 2013).

- **Maceração:** nesta etapa, o mosto fica em contacto com as uvas durante um período que geralmente dura algumas horas, mas que pode ser alargado até três dias. A duração desta fase influencia a cor e a concentração de taninos do vinho. As partes sólidas são separadas do mosto, e este é encaminhado para as cubas de fermentação (Infovini, 2013).

- **Remontagem:** A remontagem é elaborada com o auxílio de um sistema de bombeamento que promove a mistura das partes sólidas que se encontram tendencialmente à superfície, com o líquido que está na parte inferior dos tanques de fermentação (Infovini, 2013).

- **Fermentação malolática:** esta etapa, exclusiva do vinho tinto, tem o objetivo de reduzir a acidez do vinho, através da conversão do ácido málico em ácido láctico e em dióxido de carbono, por ação de bactérias lácticas (Delanoe et al, 1997; Ferreira et al, 2008).

- **Estágio:** é uma etapa exclusiva do vinho tinto, que consiste no envelhecimento do vinho em barricas de madeira ou inox. No caso do envelhecimento se processar em barricas de madeira, ocorre o apuramento de características organolépticas do vinho, tais como o sabor e o aroma (Ferreira et al, 2008; Infovini, 2008).

- **Engarrafamento:** este processo consiste em colocar o vinho na garrafa e colocar a rolha. Durante o engarrafamento, é importante minimizar a exposição do vinho ao ar para evitar a sua oxidação e contaminação microbiológica (Ferreira et al, 2008).

Antes do engarrafamento, o vinho é submetido a alguns testes para determinação da sua estabilidade.

1. 2. TIPOS DE INSTABILIDADE PRESENTES NO VINHO

O vinho tem alguns componentes na sua composição, responsáveis pelo aparecimento de turvações e/ou precipitados. Este subcapítulo apresenta alguns tipos de instabilidade que requerem especial atenção: instabilidade tartárica, instabilidade férrica, instabilidade cúprica e instabilidade da matéria corante (Versari et al., 2011).

1. 2. 1. Instabilidade tartárica

O ácido tartárico é um ácido orgânico característico dos frutos, nomeadamente da uva (Greeff et al. 2012). A presença deste ácido, que constitui a maior fonte de precipitações visíveis no vinho, conduz à formação e crescimento de cristais em garrafa, os quais são considerados esteticamente inaceitáveis para a maioria dos consumidores (Berovic and Kosmerl, 2008).

No vinho, este ácido assume uma concentração significativa, entre 3 e 5 g/L, e é facilmente ionizado, levando à formação dos sais bitartarato de potássio ($KC_4H_5O_6$) e tartarato de cálcio ($CaC_4H_4O_6$), principais sais presentes no vinho. O bitartarato de potássio e o tartarato de cálcio são frequentemente abreviados como KHT e CaT, respetivamente. O ácido tartárico encontra-se parcialmente desprotonado, segundo o equilíbrio seguinte:

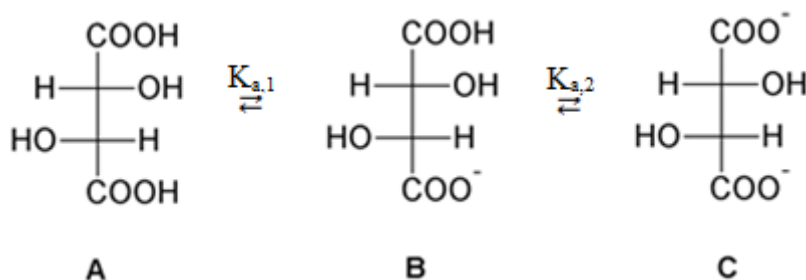


Figura 2. Estrutura química do ácido tartárico - H_2T (A), e das respetivas formas ionizadas: o ião bitartarato - HT^- (B), e o ião tartarato - T^{2-} (C).

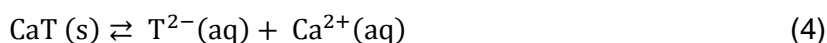
As constantes $K_{a,1}$ e $K_{a,2}$, representam as constantes de acidez, e são uma medida da extensão da conversão de TH_2 em HT^- e HT^- em T^{2-} , respetivamente.

$$K_{a,1} = \frac{[TH^-][H_3O^+]}{[TH_2]} \quad (1)$$

$$K_{a,2} = \frac{[T^{2-}][H_3O^+]}{[TH^-]} \quad (2)$$

A 25 °C, $K_{a,1}=9,12 \cdot 10^{-4}$ e $K_{a,2}=4,27 \cdot 10^{-5}$, em solução aquosa (Catani and Alcarde, 1966).

Os iões HT^- e T^{2-} , estão envolvidos na formação dos cristais de bitartarato de potássio e tartarato de cálcio, que precipitam em garrafa, quando a sua concentração é superior à sua solubilidade. A solubilidade é a quantidade máxima de soluto que se pode dissolver num dado volume de solvente, a uma dada temperatura e pressão. As equações seguintes apresentam os equilíbrios de solubilidade dos sais de bitartarato de potássio e tartarato de cálcio, respetivamente.



A constante de equilíbrio representa-se como Ps (produto de solubilidade).

$$P_{\text{SKHT}} = [\text{HT}^-][\text{K}^+] \quad (5)$$

$$P_{\text{SCaT}} = [\text{T}^{2-}][\text{Ca}^{2+}] \quad (6)$$

Numa situação de equilíbrio químico, a concentração de cada ião em solução é igual à solubilidade do sal. Quando o valor do produto das concentrações efetivas dos iões é igual ao produto da solubilidade, não se observa a formação de cristais e a solução designa-se por solução saturada. Se o produto das concentrações efetivas for inferior ao produto de solubilidade, a solução está insaturada, o que significa que mais soluto pode ser dissolvido. Quando o produto de concentrações ultrapassa o valor do produto de solubilidade, passa a existir uma solução sobressaturada, onde ocorre a precipitação de cristais, que no caso do vinho, se depositam no fundo da garrafa. O processo de cristalização nos vinhos ocorre em dois estágios. No primeiro estágio, também conhecido como a fase de nucleação, ocorre a formação dos cristais. No segundo estágio, ocorre o crescimento dos cristais formados, resultante da migração dos iões de bitartarato de potássio ou tartarato de cálcio para a superfície dos cristais já formados.

A concentração de tartarato de cálcio é significativa, quando o vinho é tratado com bentonite cálcica ativada ou carbonato de cálcio, para desacidificação do vinho (Nunes, 2011). O incremento de cálcio no vinho, também pode ter origem no uso de sulfato de cálcio que é adicionado ao vinho com o objetivo de aumentar a sua acidez (Vigara and Amores, 2010).

Os iões bitartarato e os iões potássio intervêm no equilíbrio de precipitação mais importante do vinho: a precipitação de cristais de bitartarato de potássio, componente principal do creme de tártaro ou tartaratos, que aparecem no vinho, a baixas temperaturas (Vigara and Amores, 2010). Existem vários fatores que alteram a

solubilidade do bitartarato de potássio, entre os quais a presença de colóides (Benítez, 2003). A presença de colóides protetores, tais como proteínas, polifenóis, polissacarídeos e outros compostos de elevado peso molecular, inibe a migração dos iões de bitartarato de potássio para os núcleos dos cristais formados. Os colóides ligam-se às faces dos cristais, bloqueando a integração de novas moléculas de bitartarato de potássio nos cristais formados, impedindo o crescimento destes (Berovic and Kosmerl, 2008). Por outro lado, os colóides protetores também formam complexos com o ácido tartárico livre e os iões de potássio, inibindo a formação de bitartarato de potássio (Low, 2007). A presença de colóides na matriz do vinho justifica o facto de a solubilidade do bitartarato de potássio ser maior no vinho comparativamente ao que acontece em soluções modelo, com as mesmas concentrações de etanol e bitartarato de potássio, para a mesma temperatura (Batista et al., 2010). Os vinhos tintos e os vinhos licorosos contêm concentrações elevadas de colóides protetores (Lasanta and Gómez, 2012).

1. 2. 1. 1. Influência da concentração de etanol

O etanol influencia a solubilidade dos compostos iónicos e polares. Quanto maior a fração de etanol, menor a solubilidade destes compostos. Segundo Vígara e Amores, “este efeito baseia-se na diminuição da constante dielétrica (ϵ) do meio aquoso, que por sua vez provoca uma diminuição da solubilidade dos compostos iónicos e polares”. (Vígara and Amores, 2010)

A nível molecular, um material polarizado é aquele em que as cargas estão ligeiramente dissociadas. A constante dielétrica de um solvente fornece uma medida da assimetria das moléculas e, portanto, da sua polaridade. Os materiais compostos por moléculas permanentemente polarizadas, como as da água, possuem constante dielétrica elevada. O etanol e a água possuem uma constante dielétrica igual a 30 e 80, respetivamente.

Com o aumento da fração de etanol, ocorre uma redução da polaridade, uma vez que as moléculas de etanol são menos polares que as moléculas de água. A regra geral “semelhante dissolve semelhante”, indica que os solventes polares dissolvem bem solutos polares, e que os solventes apolares são adequados para a dissolução de solutos apolares. Esta regra explica o facto da solubilidade dos compostos polares e iónicos, como o bitartarato de potássio, diminuir com a diminuição da constante dielétrica do solvente. A tabela 1 contém valores de solubilidade do bitartarato de potássio e do tartarato de cálcio, para uma solução aquosa, e para uma solução hidroalcoólica.

Tabela 1. Solubilidade dos sais tartáricos, a 20°C. (Adaptado de Vigará and Amores, 2010)

	Solubilidade (g/L)	
	Etanol 0% (v/v)	Etanol 12% (v/v)
KHT	4,91	2,76
CaT	0,206	0,103

Por observação da tabela 1, verifica-se que o tartarato de cálcio é menos solúvel que o bitartarato de potássio e que a concentração de etanol influencia mais a solubilidade do bitartarato de potássio que a do tartarato de cálcio.

1. 2. 1. 2. Influência do pH

O pH influencia a fração de cada uma das espécies do ácido tartárico que se encontram no vinho. A Figura 3 apresenta a distribuição das diferentes espécies de tartarato, em função do pH, para uma solução aquosa.

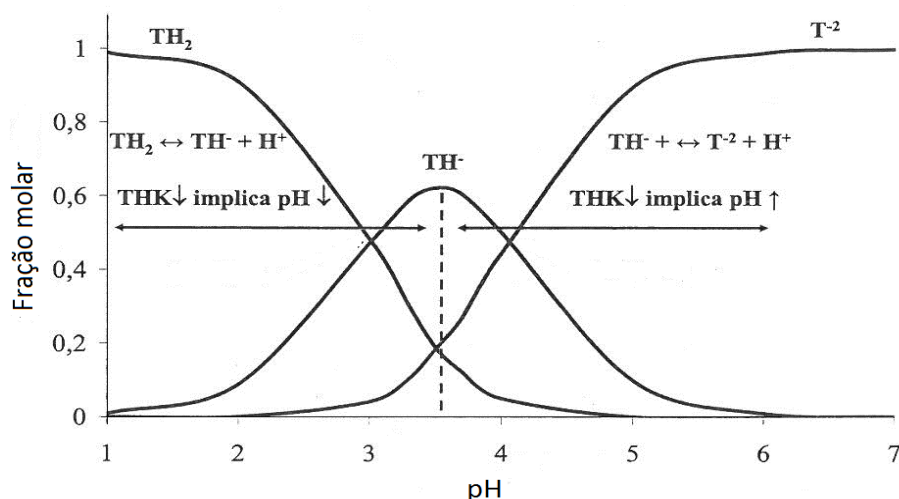


Figura 3. Distribuição do ácido tartárico e respetivas formas ionizadas, numa solução aquosa. (Adaptado de Vigará and Amores, 2010)

A fração do ácido tartárico diminui com o aumento do pH, dando lugar ao aumento da fração dos iões bitartarato (HT^-) e tartarato (T^{2-}). Numa solução aquosa, a precipitação máxima do sal bitartarato de potássio, ocorre a um valor de pH igual a 3,69. O tartarato de cálcio apresenta valores de fração molar apreciáveis, para valores de pH superiores a 5.

O pH que origina a máxima concentração do ião bitartarato no vinho depende da concentração de etanol. Quanto maior for a percentagem de etanol no vinho, maior serão os valores das constantes de acidez do ácido tartárico. De acordo com Vigará e Amores,

“um vinho de 11% (v/v) em etanol, apresenta uma concentração máxima do ião bitartarato ao pH de 3,9”. (Vigara and Amores, 2010)

1. 2. 1. 3. *Influência da temperatura*

A temperatura é outro fator que influencia a solubilidade do bitartarato de potássio e do tartarato de cálcio. A solubilidade do bitartarato de potássio é mais influenciada pela temperatura que a do tartarato de cálcio (Vigara and Amores, 2010). A tabela 2 contém valores da solubilidade do bitartarato de potássio, para vários valores de temperatura e frações volúmicas de etanol.

Tabela 2. Solubilidade (g/L) de bitartarato de potássio, em várias soluções hidroalcoólicas. (Adaptado de Vigara and Amores, 2010)

T (°C)	Solubilidade (g/L)			
	Percentagem volúmica de etanol			
	8	10	12	14
-4	1,19	1,05	0,91	0,81
0	1,43	1,22	1,11	0,98
4	1,71	1,52	1,34	1,19
8	2,06	1,84	1,65	1,47
12	2,46	2,20	1,99	1,79
16	2,90	2,59	2,35	2,13

Por observação da tabela 2, constata-se que o aumento da temperatura, e a diminuição da fração de etanol, favorecem a solubilidade do bitartarato de potássio.

1. 2. 2. *Instabilidade férrica*

Habitualmente, o teor de ferro no vinho situa-se no intervalo 2-20 mg/L. A concentração de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) no vinho, resulta da quantidade de ferro da própria uva, e da veiculação das partículas da terra que acompanham a uva, durante a vindima. A concentração deste metal também depende dos equipamentos utilizados na vindima, dos processos tecnológicos de vinificação (materiais de ferro não protegidos), e ainda de alguns auxiliares tecnológicos para conservação e estabilização do vinho. Este metal é responsável pelo aparecimento de turvação ou alteração da cor, quando se encontra em concentrações superiores a 10 mg/L (Garcia and Catarino, 1998).

O armazenamento do vinho a baixas temperaturas, favorece a insolubilização, e posterior eliminação, de compostos férricos (Gayon et al., 1977). Durante a exposição do vinho a uma temperatura baixa, ocorre a precipitação dos cátions metálicos presentes no vinho. Os cátions metálicos e outros componentes do vinho acumulam-se no fundo do depósito.

Posteriormente, esses componentes são separados do vinho através da transferência do volume de vinho que está isento de precipitado para outro depósito.

1. 2. 3. Instabilidade cúprica

O cobre é um dos metais presentes na matriz do vinho, sob as formas ionizadas Cu^+ e Cu^{2+} . Este ião metálico tem origem na própria constituição das uvas, e, maioritariamente, em substâncias usadas na sulfatação das vinhas, que incrementam a quantidade deste elemento no vinho. Os mostos apresentam concentrações de cobre na ordem dos 10 a 20 mg/L. Parte do cobre precipita no decorrer da fermentação, originando vinhos com uma concentração baixa de iões cobre, entre 0,1 e 0,2 mg/L. Quando este elemento se encontra em concentrações superiores a 1 mg/L, na presença de proteínas e em ambiente redutor, dá origem a uma turvação, ou formação de um precipitado (Catarino, 2008). Estes fenómenos são acelerados pela luz e temperatura elevada.

1. 2. 4. Instabilidade proteica

A precipitação das proteínas, contidas num vinho, resulta de diversos fatores como o pH, a presença de compostos fenólicos, e alguns ácidos orgânicos. Estes ácidos têm um efeito estabilizante, que é explicado pelo facto de estarem carregados negativamente, após desprotonação, e interagirem com as proteínas, que possuem carga positiva ao pH do vinho. Desta forma, impedem a interação indesejável das proteínas com os compostos fenólicos (Batista et al., 2010).

A adição de bentonite, um silicato de alumínio hidratado, é universalmente empregue no setor do vinho, com o objetivo de impedir a instabilidade proteica (Catarino et al., 2004; Esteruelas et al., 2009; Rodrigues et al., 2012). Este tratamento é designado por clarificação. As proteínas são removidas, após serem adsorvidas nas partículas de bentonite. Vários testes foram desenhados com a finalidade de determinar a quantidade de bentonite necessária para assegurar a estabilidade do vinho. Um teste, frequentemente aplicado, consiste na exposição de uma amostra de vinho a uma temperatura próxima de 80°C, durante 30 minutos (Dubourdieu et al. 1988). Posteriormente o vinho é arrefecido, e avaliado, relativamente à presença ou ausência de precipitação proteica (Lambri et al., 2011). Esta avaliação baseia-se na medição da turbidez do vinho, antes e após exposição ao calor. Se a diferença nos níveis de turbidez for significativa, o vinho possui instabilidade a nível proteico. Quanto maior for a precipitação gerada, maior será a quantidade de bentonite a adicionar ao vinho, a fim de eliminar instabilidades relacionadas com a precipitação proteica.

1. 2. 5. Instabilidade da matéria corante

As substâncias que conferem a expressão da cor abrangem um conjunto de compostos fenólicos (Cliff et al., 2007; Silva and Laureano, 2003). Um longo período de envelhecimento em garrafa envolve um conjunto de reações, que continuam até que o vinho tenha terminado o seu desenvolvimento. Essa evolução envolve reações de polimerização entre diversos compostos fenólicos, levando à formação de compostos de maior massa molecular, que tendem a precipitar (Gayon et al., 2000). A estabilização da cor é garantida através da adição da goma-arábica, uma resina natural composta por polissacarídeos e glicoproteínas. Esta goma assume várias funções, melhora o paladar, reduz a sensação de amargura, e promove a estabilização da cor. De forma a garantir a sua permanência no vinho, a goma-arábica é introduzida após filtração do vinho. A exposição do vinho, a baixas temperaturas, também permite avaliar e eliminar instabilidades relacionadas com a precipitação da matéria corante (Gayon et al., 1977).

No caso dos vinhos tintos, ocorre uma mudança de cor, provocada pela conversão dos pigmentos monoméricos em formas poliméricas (oligómeros) mais estáveis (Sánchez et al., 2008; Plaza et al., 1999). A evolução da cor vermelha para um tom alaranjado, dá-se à medida que o vinho armazenado avança na linha do tempo, e é condicionada pela temperatura, concentração de oxigénio e composição química do vinho (Dallas and Laureano, 2006; Plaza et al., 1999).

1. 3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS VINHOS

A realização de análises físico-químicas permite determinar alguns parâmetros necessários ao controlo e correção do produto final, que chega ao consumidor. O perfil de cada vinho é obtido através de um conjunto de análises físico-químicas, que fornecem os seguintes parâmetros: massa volúmica, anidrido sulfuroso, acidez, pH, grau alcoólico volúmico (TAV), turbidez, e concentração dos iões potássio, cálcio, sódio e cobre. A importância da determinação de alguns parâmetros será abordada nos parágrafos seguintes.

- **Anidrido sulfuroso** (SO_2): é adicionado ao vinho, devido às suas propriedades antissépticas e antioxidantes (Li et al. 2008; Salaha et al. 2008). Esta substância protege o vinho de futuras alterações, nomeadamente ao nível da sua estabilidade microbiológica. Quando o anidrido sulfuroso se solubiliza no vinho, é parcialmente ionizado, dando origem à forma molecular H_2SO_3 , e aos iões sulfito SO_3^{2-} e bissulfito HSO_3^- . A soma das

concentrações, da forma molecular H_2SO_3 , e dos iões SO_3^{2-} e HSO_3^- , é designada por “ SO_2 livre”. A designação “ SO_2 combinado” é atribuída à fração de anidrido sulfuroso que está combinado com os seguintes compostos orgânicos, presentes no vinho: aldeídos, cetonas, açúcares, ácido pirúvico e acetaldeídos (Gayon et al., 1998). A concentração de anidrido sulfuroso total corresponde à soma das concentrações sob todas as formas (Sarudi and Kelemen, 1998). As propriedades antissépticas e antioxidantes referidas acima são relativas ao anidrido sulfuroso na forma livre. A concentração de “ SO_2 livre” aumenta com o aumento da temperatura e da fração de etanol e com a diminuição do pH (Ribeiro, 2008). A determinação da concentração de anidrido sulfuroso na forma livre e combinada, permite confirmar que a dose adicionada assegura a preservação do vinho, e garante que são respeitados os limites legais impostos para a concentração de anidrido sulfuroso no vinho (Palenzuela et al., 2005). A concentração máxima de anidrido sulfuroso legislada depende da concentração de açúcar residual do vinho que não foi convertida em álcool.

- **pH:** este parâmetro influencia a cor e sabor do vinho (Vahl et al., 2013). O pH também influencia a estabilidade microbiológica, e a solubilidade dos tartaratos. A acidez do vinho classifica-se como acidez fixa ou acidez volátil dependendo dos ácidos presentes no vinho. O ácido tartárico e o ácido málico (ácidos não destiláveis) são os ácidos que mais contribuem para a acidez fixa do vinho (Vahl et al., 2013). A acidez volátil depende do ácido acético (Peynaud, 1993). A soma da acidez fixa e da acidez volátil corresponde à acidez total. A acidez total é expressa em miliequivalentes por litro (meq/L) ou em gramas de ácido tartárico por litro ($\text{g}_{\text{ácido tartárico}}/\text{L}$), em conformidade com a regulamentação europeia (Delanoe et al., 1997).

- **Turbidez:** a turbidez de um vinho resulta da presença de partículas em suspensão. A turbidez de um vinho deve apresentar valores baixos, de forma a garantir que os vinhos colocados no mercado apresentem um aspeto límpido.

- **Catiões metálicos:** alguns metais influenciam a estabilidade do vinho produzido. Como já foi referido, os iões potássio e os iões cálcio originam a formação e precipitação de cristais de bitartarato de potássio e tartarato de cálcio, respetivamente; o cobre e o ferro promovem a oxidação do vinho e levam à formação de depósitos (McKinnon and Scollary, 1997). A determinação destes iões é fundamental para avaliar a necessidade de diminuir a sua concentração no vinho. A tabela 3 apresenta os limites de alguns parâmetros físico-químicos definidos para os vinhos de mesa, para que possam ser comercializados nos países da Comunidade Europeia.

Tabela 3. Limites de parâmetros físico-químicos legislados para o vinho branco, rosé e tinto.

Parâmetro analítico	Teor limite	Legislação
TAV (% v/v)		
- adquirido	≥ 9	Reg. CE 491/2009
- total	≤ 15	
Acidez total, A _T (g/L)		
	≥ 3,3	Reg. CE 491/2009
Acidez volátil, A _V (g/L)		
- vinhos brancos/rosés	≤ 1,08	Reg. CE 606/2009
- vinhos tintos	≤ 1,20	
[SO ₂] total (mg/L)		
- vinhos brancos/rosés	≤ 200	
- vinhos tintos	≤ 150	Reg. CE 606/2009
- vinhos brancos/rosés c/ ≥ 5 g/L açúcar residual	≤ 250	
- vinhos tintos c/ ≥ 5 g/L açúcar residual	≤ 200	
[Cu ⁺] (mg/L)	≤ 1	Reg. CE 606/2009

1. 4. DETERMINAÇÃO DO RISCO DE PRECIPITAÇÃO TARTÁRICA

A decisão sobre a necessidade de aplicação de um tratamento que estabilize o vinho tartaricamente baseia-se em testes de estabilidade tartárica. Os vários métodos de avaliação disponíveis aplicam-se no controlo de qualidade da produção de vinhos; alguns quantificam a instabilidade do vinho (métodos quantitativos), outros apenas confirmam ou negam a existência de estabilidade (métodos qualitativos).

1. 4. 1. Teste de frio

Este teste é de natureza qualitativa, e não requer nenhum equipamento especial a não ser um equipamento de refrigeração ou de congelação, que permita colocar o vinho a uma temperatura baixa escolhida. Uma fração de vinho, previamente filtrada, é armazenada a baixas temperaturas, num intervalo de tempo específico. Várias combinações de tempo e temperatura são usadas nesta análise. A instabilidade tartárica é verificada, se, no final do teste, à temperatura ambiente, se observar a presença de cristais. Um teste frequentemente aplicado na avaliação da estabilidade tartárica, designado por teste da congelação, consiste em colocar o vinho num congelador a -18°C , durante 6 horas.

1. 4. 2. Produto da Concentração

Este método, de natureza quantitativa, avalia a estabilidade do vinho através do produto da concentração de ácido tartárico e iões de potássio (CP). Este cálculo depende ainda da percentagem de iões bitartarato. Na literatura estão disponíveis tabelas com este termo ($\% \text{HT}^{-}$), em função do pH e do grau alcoólico. (Berg and Keefer, 1958; Low, 2007).

$$\text{CP} = [\text{K}^{+}] (\text{mol/L}). [\text{H}_2\text{T}] (\text{mol/L}). (\% \text{HT}^{-}) \quad (7)$$

Este valor é expresso em $\text{CP} \times 10^{-5}$. Com base neste método, vários autores determinaram um valor de referência de CP, que difere de autor para autor (Low, 2007). Caso o valor obtido de CP seja inferior ao valor de referência considerado, conclui-se que o vinho está estável. Analogamente, se o resultado obtido for superior ao valor de referência, o vinho encontra-se na zona de instabilidade, havendo probabilidade de ocorrência de precipitações. A instabilidade também pode ser estimada pelo cálculo do nível de saturação relativa do vinho em bitartarato de potássio, obtido pela razão (R) entre o produto das concentrações efetivas (CP) e o produto de solubilidade (Benítez, 2003; Low, 2007).

$$R = \frac{\text{CP}}{P_s} \quad (8)$$

O termo P_s na expressão refere-se ao produto de solubilidade de KHT numa solução hidroalcoólica, com o mesmo grau alcoólico do vinho em análise (Benítez, 2003; Low, 2007). Valores de R positivos revelam que o vinho se encontra sobressaturado relativamente ao sal bitartarato de potássio. O vinho apresenta níveis elevados de saturação, com probabilidade elevada de ocorrer cristalização espontânea, para valores

de R superiores a 3. Este teste não pode ser aplicado a vinhos que tenham sido estabilizados com recurso a técnicas que envolvam a adição de produtos químicos, ou a vinhos que tenham sido tratados por aplicação de eletrodialise.

1. 4. 3. Teste do mini-contacto

Neste teste (quantitativo), uma amostra de vinho é levada a uma temperatura próxima de 0 °C, com adição de cristais de bitartarato de potássio, para induzir a precipitação, durante um período de tempo definido (Lasanta and Gómez, 2012). A magnitude da variação da condutividade elétrica produzida durante o teste indica o grau de instabilidade do vinho (Lasanta and Gómez, 2012). Tendo em conta que os iões de potássio são os responsáveis primários pela condutividade no vinho, quanto maior for a diminuição da condutividade, maior é a quantidade de bitartarato de potássio que terá precipitado, logo, maior será a instabilidade do vinho em análise.

1. 4. 4. Teste da temperatura de saturação

A temperatura de saturação (T_{sat}) corresponde à temperatura mais baixa capaz de dissolver bitartarato de potássio exógeno. A determinação da temperatura de saturação envolve a construção de um gráfico composto por duas curvas. A nível laboratorial, realizam-se dois ensaios. No primeiro, uma amostra de vinho é arrefecida até 0°C. A condutividade dessa amostra é então medida, num intervalo de temperaturas, no qual a temperatura sobe a uma velocidade constante (na ordem de 0,5°C). De seguida, a essa mesma amostra adicionam-se alguns gramas de bitartarato de potássio. A amostra é novamente sujeita a incrementos de temperatura, e é lida a condutividade, nos mesmos pontos (Andrade, 2012).

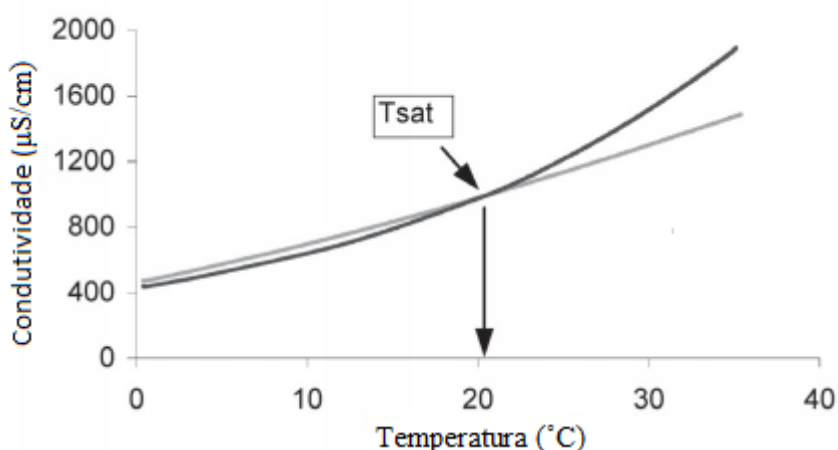


Figura 4. Exemplo de um gráfico obtido na determinação da condutividade das duas amostras (sem e com adição de cristais de bitartarato de potássio), em função da temperatura. (Adaptado de Narciso et al., 2005)

Para as temperaturas mais baixas, a amostra de vinho à qual foram adicionados cristais de bitartarato de potássio tem uma condutividade inferior à verificada para a amostra sem adição de cristais. Com a adição de cristais bitartarato de potássio, e o arrefecimento do vinho a baixas temperaturas, ocorre uma cristalização induzida, originando uma diminuição da condutividade do vinho. A partir de uma determinada temperatura, começa a ocorrer dissolução do bitartarato de potássio e a condutividade da amostra que contém bitartarato de potássio exógeno, aumenta exponencialmente. A temperatura à qual se dá a interseção das duas curvas corresponde à temperatura de saturação. Quanto menor for a temperatura de saturação, mais estável é o vinho. O valor da temperatura de saturação define duas zonas: - acima desse valor, o vinho encontra-se estável; - abaixo desse valor, podem ocorrer precipitações tartáricas (Santos et al., 2002). Embora esta forneça uma ideia do grau de instabilidade do vinho, é a temperatura de cristalização que determina a que temperatura existe, efetivamente, risco de precipitação tartárica. No entanto, a dependência das temperaturas de saturação e cristalização diverge de autor para autor (Low, 2007; Wucherpfennig et al., 1985).

O estudo da estabilidade do vinho, com recurso à determinação da temperatura de saturação, não é aplicável no caso de o tratamento tartárico ter sido realizado por adição de produtos químicos.

1. 5. TÉCNICAS DE ESTABILIZAÇÃO

Há vários tipos de tratamentos que são utilizados na estabilização tartárica de vinhos. O vinho pode ser estabilizado por processos físicos ou químicos (Gómez Benítez et al., 2004). A estabilização física do vinho tem o objetivo de eliminar os cristais de bitartarato de potássio, através da exposição do vinho a uma temperatura baixa, próxima do seu ponto de congelação. Existem três processos de estabilização que utilizam baixas temperaturas para promover a precipitação dos cristais: a estabilização lenta, a estabilização rápida em contacto estático e a estabilização rápida em contacto dinâmico. Porém em todos eles há limitações nomeadamente: o investimento de capital associado ao sistema de frio para levar o vinho a baixas temperaturas, o grande gasto energético e o tempo elevado para o processamento. Deste modo, a enologia procura métodos mais sustentáveis, alternativos à cristalização pelo frio (Greeff et al., 2012; Low, 2007). Existem outros processos físicos, que estabilizam o vinho tartaricamente como a utilização de resinas de permuta iónica e a eletrodialise, processos que promovem a eliminação dos iões potássio e/ou tartarato (Mira et al., 2004; Santos et al., 2000). Os processos químicos, que conduzem à estabilização tartárica do vinho, baseiam-se na adição de compostos que inibem a precipitação de cristais de KHT. Estes compostos são adsorvidos na superfície dos cristais, inibindo a formação e o crescimento destes. Nesta categoria, existem três compostos: o ácido metatartárico, a carboximetilcelulose, e manoproteínas de paredes de leveduras (Bosso et al., 2010; Caridi, 2006; Wucherpfennig et al., 1985).

1. 5. 1. Métodos Subtrativos

1. 5. 1. 1. Estabilização por Frio

Um dos métodos de estabilização tartárica consiste no arrefecimento prolongado do vinho abaixo da temperatura de cristalização do bitartarato de potássio, mas acima da temperatura de congelação do próprio vinho. O teor de álcool contido no vinho influencia a sua temperatura de congelação. Quanto maior for a quantidade de etanol, menor será a temperatura à qual o vinho passa do estado líquido ao estado sólido. Esta temperatura é estimada pela equação 9.

$$\text{Temperatura de congelação do vinho} = -\frac{\text{TAV}}{2} + 1 \quad (9)$$

A estabilização por frio é um processo longo, com elevados custos energéticos e elevados custos de equipamento, visto ser necessário adquirir um permutador de calor e depósitos isotérmicos, ou uma câmara frigorífica com depósitos no seu interior. Este processo exige a definição do binómio tempo e temperatura a que o vinho será tratado. Também envolve decidir se no tratamento se efetua ou não sementeira de cristais de bitartarato de potássio, e em caso afirmativo, qual a quantidade e granulometria (Santos et al., 2000). Estudos científicos concluíram que a adição de 4 g/L de bitartarato de potássio é suficiente para obter o efeito desejado (Low, 2007). Este valor garante a criação de uma solução sobresaturada, que conduz à precipitação dos cristais de bitartarato de potássio (Versari et al., 2002). A adição da solução de micro cristais de bitartarato de potássio permite que estes assumam o papel de núcleos de cristalização (Berovic and Kosmerl, 2008). Uma vez formados, os núcleos dos cristais crescem e podem finalmente ser removidos. A agitação regular é essencial, para promover o contacto entre os cristais e os iões envolvidos na sua formação, de forma a favorecer o aumento da velocidade do processo de cristalização.

- **Estabilização Lenta, sem sementeira de cristais de bitartarato de potássio**

No processo de estabilização lenta, o vinho é arrefecido e armazenado a uma temperatura próxima do seu ponto de congelação, durante duas a três semanas. A exposição do vinho a uma temperatura baixa, resulta na diminuição da solubilidade do bitartarato de potássio e tartarato de cálcio, que precipitam, quando a sua concentração é superior à sua solubilidade. Durante os primeiros dias, a velocidade de precipitação dos tartaratos é elevada, e diminui progressivamente, devido à redução da concentração de bitartarato de potássio e tartarato de cálcio, em solução.

- **Estabilização Rápida, com sementeira de cristais de bitartarato de potássio em contato estático**

O processo de estabilização rápida tem a grande vantagem de reduzir significativamente o tempo a que o vinho é mantido a baixa temperatura, uma vez que a formação e crescimento dos cristais de bitartarato de potássio são acelerados, através da adição de cristais de bitartarato de potássio na ordem dos 4 g/L. O contacto dos cristais adicionados com o vinho é promovido através de constante agitação. O impacto da utilização destes cristais a nível económico pode ser atenuado, visto que pode haver uma reutilização destes cristais, após lavagem, para remover contaminantes que fiquem incrustados na sua superfície.

- **Estabilização rápida, com sementeira de cristais de bitartarato de potássio em contacto dinâmico**

O processo de estabilização rápida pode ainda ser efetuado em contacto dinâmico, através da passagem do vinho não estabilizado, num permutador de calor, onde é arrefecido. De seguida, é enviado para um depósito, o tanque de cristalização, onde se vão formar os cristais de bitartarato de potássio e tartarato de cálcio. Neste tanque, os cristais são mantidos em suspensão, através de constante agitação, fornecida pela turbulência da entrada do vinho no cristalizador. O tempo de estabilização é definido pela taxa de passagem do vinho em relação ao volume do cristalizador (Nunes, 2011).

1. 5. 1. 2. Eletrodialise

Este processo permite separar espécies iónicas e moléculas neutras em solução, através da aplicação de um campo elétrico, com recurso a membranas de permeabilidade seletiva, alternadamente catiónicas e aniónicas (Gonçalves et al., 2003). As membranas catiónicas (com caráter negativo) são permeáveis aos cátions levando à eliminação progressiva dos iões de potássio e cálcio. As membranas aniónicas (com caráter positivo) são permeáveis aos aniões, promovendo a eliminação do ião HT^- . Ambas são constituídas por uma matriz densa, que impede a migração de moléculas grandes, sem carga elétrica, tais como constituintes da cor e do aroma (Santos et al., 2000).

O princípio da eletrodialise é ilustrado na Figura 5, mostra uma série de membranas de permuta aniónica e catiónica, que obedecem a uma combinação alternada, entre dois eletrodos.

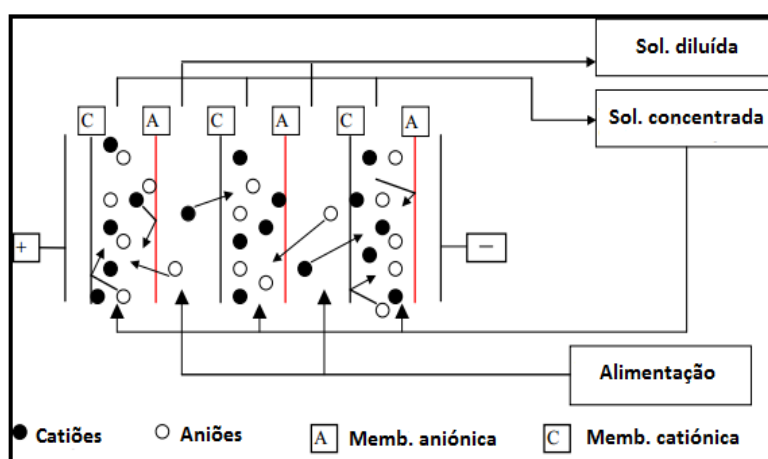


Figura 5. Diagrama ilustrativo do princípio da eletrodialise. (Streit, 2006)

As membranas de permuta aniónica e catiónica são separadas por juntas de espaçamento, e formam células individuais. Quando uma solução eletrólita é bombeada através destas células, é estabelecido um potencial elétrico, para que os catiões migrem para o cátodo. Estes passam através da membrana de permuta catiónica, mas ficam retidos na membrana de permuta aniónica (Strathmann, 2010). De forma análoga, os aniões, que migram em direção ao ânodo, passam pela membrana de permuta aniónica, mas ficam retidos na membrana de permuta catiónica. Este fenómeno conduz a uma situação em que existe um compartimento mais concentrado, e outro mais diluído (Gonçalves et al. 2003). O compartimento que contém a solução mais diluída é aquele que contém o vinho estável, com baixas concentrações dos iões responsáveis pela formação e precipitação de cristais de tartarato de cálcio e bitartarato de potássio.

1. 5. 1. 3. Resinas de permuta iónica

O tratamento que envolve permuta iónica consiste na passagem do vinho através de uma coluna que contém uma resina catiónica ou aniónica. No caso de uma resina catiónica, os iões de potássio, presentes no vinho, são permutados pelos iões de sódio, contidos na resina (Gonçalves et al., 2003; Low, 2007). Quando o tratamento de estabilização do vinho é baseado na utilização de uma resina aniónica, os iões hidroxilo da resina, são permutados pelos iões de tartarato (Nunes, 2011). O resultado das duas alternativas é a diminuição da concentração de um dos iões, potássio ou tartarato, responsáveis pelo aparecimento dos cristais de bitartarato de potássio. Apenas uma fração do vinho é tratada, por passagem pela coluna de resina, e depois é recombinada com o restante volume de vinho, para se obter o produto estável. Durante este tratamento, a resina também adsorve outros iões, e alguns componentes corantes e aromáticos, com elevada expressão na qualidade do vinho. Este tratamento não é viável no caso de o vinho conter um elevado teor de sódio. Os elevados custos de tratamento de efluentes, relacionados com os resíduos gerados no fim do tratamento, durante a regeneração da resina, é uma questão limitativa ao uso mais amplo do processo de troca iónica a nível industrial (Low et al., 2008).

1. 5. 2. Métodos preventivos

1. 5. 2. 1. Ácido metatartárico

O ácido metatartárico é obtido pela polimerização do ácido tartárico. A sua adição ao vinho é admitida até uma dose de 100 mg/L, com o objetivo de impedir a precipitação de bitartarato de potássio, devendo ser realizada imediatamente antes do engarrafamento (Garcia, 2005). A ação deste polímero reside na sua capacidade de bloquear a junção de novos cristais aos núcleos formados (Nunes, 2011). Uma vez que a eficiência do ácido metatartárico diminui significativamente ao longo do tempo, devido à hidrólise natural deste polímero, o seu uso não é aconselhado, especialmente em vinhos a ser consumidos a longo prazo ou em vinhos expostos a altas temperaturas (Greeff et al., 2012).

1. 5. 2. 2. Manoproteínas de paredes de leveduras

As manoproteínas representam um dos tipos de polissacarídeos presentes no vinho. São conhecidas pelas suas importantes interações e propriedades no vinho nomeadamente a capacidade de inibir a precipitação dos tartaratos, para além do poder de impedir a instabilidade proteica (Caridi 2006; Feuillat 2003; Rodrigues et al. 2012; Waters et al. 1994). As manoproteínas extraídas de paredes de leveduras têm um efeito inibidor muito superior ao causado pelos polissacarídeos naturais do vinho (Gerbaud, 1996). A adição deste tipo de manoproteínas a um vinho instável reduz a probabilidade de ocorrências de precipitações tartáricas, através da diminuição da temperatura de cristalização (Caridi, 2006). O efeito inibidor da cristalização diminui com o decréscimo da temperatura (Berovic and Kosmerl, 2008).

1. 5. 2. 3. Carboximetilcelulose

A carboximetilcelulose (CMC) tem sido usada na indústria alimentar, identificada como o aditivo alimentar E466 (Marlherbe and O'Kennedy, n.d.). Em 2008, o uso da carboximetilcelulose foi autorizado pela Organização Internacional de Vinho em vinhos brancos, e em 2009, esta decisão estendeu-se a todo tipo de vinhos (Bowyer et al., 2010). A dose máxima admitida no vinho é de 100 mg/L (Greeff et al., 2012). A carboximetilcelulose é um polímero derivado da celulose, e é obtida a partir da reação da celulose com o hidróxido de sódio e o ácido cloroacético (Biswal and Singh, 2004; Yang et al., 2009). A celulose, principal constituinte da madeira, é um homopolissacarídeo constituído por unidades de β -D-glucopiranoses, ligadas entre si nas posições β (1 \rightarrow 4). A

carboximetilcelulose consiste em longas cadeiras de celulose, ligeiramente modificadas, em que um ou mais átomos de hidrogénio do grupo hidroxilo são substituídos pelo grupo carboximetil de sódio (CH_2COONa).

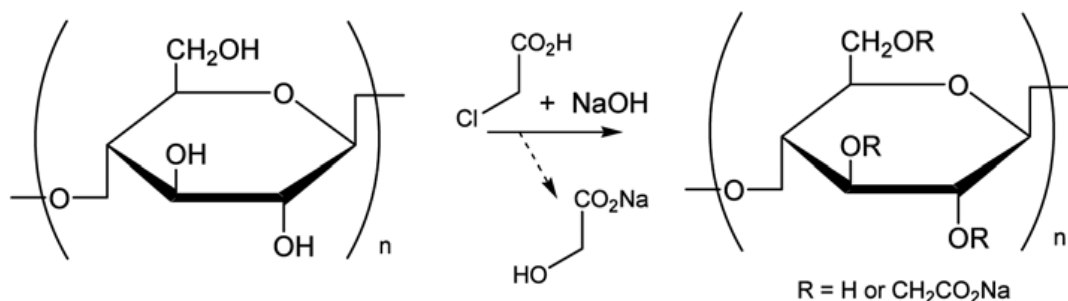


Figura 6. Representação esquemática da produção de CMC. (Bosso et al. 2010).

Dependendo dos objetivos finais de aplicação, a reação de produção da carboximetilcelulose, pode ser conduzida de forma a obter os parâmetros desejados, que caracterizam esta molécula, nomeadamente o grau de substituição (DS) e o grau de polimerização (DP) (Arribas and Polo, 2009). O grau de polimerização, identificado pela letra n na figura 7, corresponde ao número de unidades estruturais repetidas na cadeia polimérica. O DS corresponde ao número médio de substituições de átomos de hidrogénio pelo grupo carboximetil de sódio em cada unidade estrutural. A figura 7 apresenta a estrutura da carboximetilcelulose, com um DS igual a 1. Um DS igual a 3 é o valor máximo teórico, e é obtido quando todos os grupos hidroxilo são substituídos.

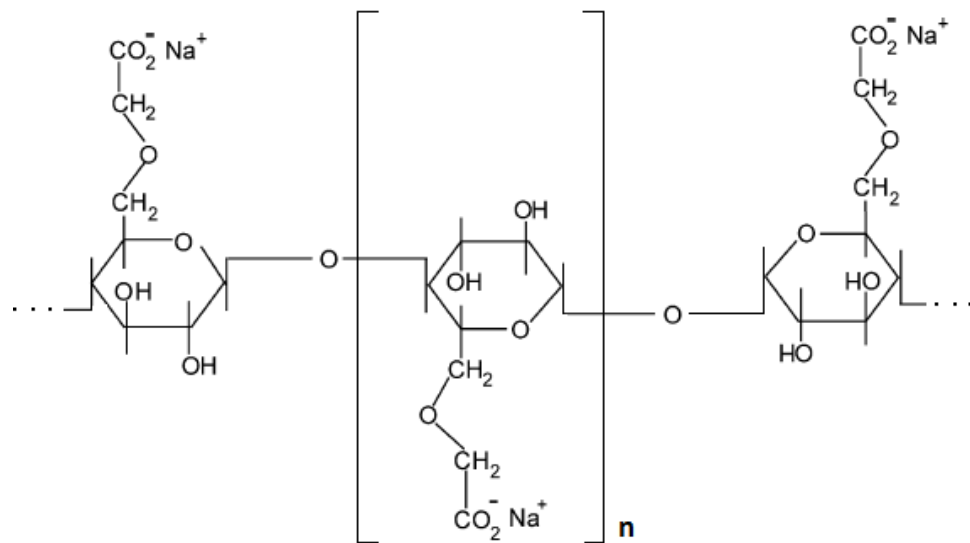


Figura 7. Estrutura da carboximetilcelulose (DS=1). n – grau de polimerização. (Adaptado de Biswal and Singh, 2004)

A adição deste polímero não produz alterações do pH, da concentração do ácido tartárico ou efeitos organoléticos. Para uso enológico, a carboximetilcelulose é produzida com um grau de substituição no intervalo de 0.60 a 0.95, e um grau de polimerização compreendido entre 80 e 150. O efeito estabilizante na precipitação dos cristais de tartarato, resultante da adição da carboximetilcelulose, centra-se na sua capacidade de reduzir a transferência das moléculas de bitartarato de potássio para a superfície dos cristais (Arribas and Polo, 2009). As cadeias poliméricas da carboximetilcelulose envolvem a estrutura dos cristais com um filme protetor, deformando-os e impossibilitando o seu crescimento (Crachereau et al., 2001; Greeff et al., 2012). De acordo com Moutounet et al, o poder estabilizante da carboximetilcelulose é inferior para os vinhos tintos (Moutounet et al., 1999).

Capítulo 2. SECÇÃO EXPERIMENTAL

2. 1. MATERIAIS

Este estudo, realizado na Aliança – Vinhos de Portugal (AVP), S.A., foi efetuado a quatro vinhos produzidos na empresa já referida: um branco, um rosé e dois tintos, apresentados na tabela 4.

Tabela 4. Identificação dos vinhos.

Tipo de vinho	Identificação	Sigla
branco	branco Casal Mendes 2012	branco CM 12
rosé	rosé Casal Mendes 2012	rosé CM 12
tinto	tinto Bairrada 2011	tinto Bairrada 11
tinto	tinto Douro 2012	tinto Douro 12

Os vinhos foram estabilizados com a introdução de 3 soluções aquosas de carboximetilcelulose, dos seguintes fornecedores: Enartis, Proenol e Vienol. A concentração da carboximetilcelulose nestas soluções é igual a 50 g/L.

2. 2. APLICAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE CMC NOS VINHOS

2. 2. 1. Ensaio laboratoriais

Introduziram-se diferentes volumes das soluções de carboximetilcelulose, com a concentração já referida de 50 g/L, de acordo com as concentrações pretendidas, sendo o volume final de cada ensaio 1,0 L. A tabela 5 associa os volumes das soluções aquosas introduzidas nos vinhos com as respetivas concentrações de carboximetilcelulose.

Tabela 5. Volumes das soluções aquosas da carboximetilcelulose aplicadas nos vinhos.

CMC (mg/L)	V (mL)
50	1,00 ± 0,05
75	1,50 ± 0,05
100	2,00 ± 0,05

2. 2. 2. Ensaio industrial

A nível industrial, fez-se um estudo de escala aumentada com base no ensaio laboratorial, realizado ao vinho branco CM 12, com a solução aquosa da Proenol. Testou-

se a adição da solução comercial, de forma a obter uma concentração final de 100 mg/L de carboximetilcelulose, num depósito com 50 000 L do vinho já referido. A agitação do vinho após adição da solução de carboximetilcelulose foi feita pela turbulência provocada pela entrada do vinho no depósito, através de um sistema de recirculação.

2. 3. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

2. 3. 1. Massa volúmica

A massa volúmica foi determinada por areometria (impulsão impressa em areómetros apropriados introduzidos em líquidos) e sua correção em função da temperatura. Mediuse para uma proveta, mantida em posição vertical, evitando a formação de bolhas, cerca de 250 mL de vinho. Introduziu-se o areómetro, homogeneizou-se fazendo rolar o areómetro sobre si mesmo, e deixou-se imobilizar sem deixar que oscilasse no sentido ascendente e descendente. Efetuou-se a leitura da massa volúmica aparente na haste, pelo menisco superior. De seguida, colocou-se o termómetro, homogeneizou-se, deixou-se em repouso durante um minuto, e leu-se a temperatura. Quando a temperatura no momento da leitura do areómetro era superior ou inferior a 20 °C, fez-se a correção da massa volúmica, segundo as equações 10 e 11, respetivamente.

$$\rho (20\text{ }^{\circ}\text{C}) = \rho (T) + \frac{c}{100} \quad (10)$$

$$\rho (20\text{ }^{\circ}\text{C}) = \rho (T) - \frac{c}{100} \quad (11)$$

Onde, T é a temperatura no momento da leitura do areómetro; $\rho (T)$ é a massa volúmica à temperatura T; e c representa ao termo de correção, que é lido numa tabela, em função do grau alcoólico e temperatura do vinho no momento da leitura.

2. 3. 2. Anidrido sulfuroso livre e total

A concentração de anidrido sulfuroso livre e total foi determinada num titulador automático “Titro Matic 2S-3B”, da marca Crison. Usaram-se as seguintes soluções:

Solução de hidróxido de sódio 4,0 M;

Solução de ácido sulfúrico 25 % (v/v);

Solução de iodo 0,010 M;

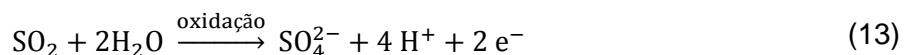
Solução de iodeto de potássio 35 % (v/v);

Solução de tiosulfato de sódio 0,10 M padronizada;

O princípio deste método consiste no doseamento do anidrido sulfuroso, tendo por base a reação de oxidação em meio ácido, do anidrido sulfuroso (na forma livre), pelo iodo (Equação 12).



A equação 12 corresponde à soma das semi-equações 13 e 14.

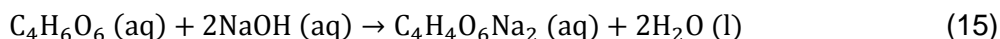


A determinação da concentração de anidrido sulfuroso livre envolve assim a titulação iodométrica direta em meio ácido. A determinação da concentração total de anidrido sulfuroso também foi obtida por titulação iodométrica em meio ácido, após adição de uma solução de hidróxido de sódio que alcaliniza o meio, permitindo a passagem de todo o anidrido sulfuroso à forma livre. A solução de tiosulfato de sódio foi usada durante a calibração do equipamento.

Mediu-se com uma pipeta volumétrica 25,00 mL de amostra para copos de plástico, e programou-se o equipamento de forma a determinar a concentração de anidrido sulfuroso livre e total. Para a determinação de anidrido sulfuroso livre, o equipamento adicionou automaticamente a solução de ácido sulfúrico 25% (v/v), e efetuou uma titulação com a solução de iodo 0,010 M e a solução de iodeto de potássio 35% (v/v). Para a determinação da concentração de anidrido sulfuroso total, o equipamento adicionou posteriormente a solução de hidróxido de sódio 4,0 M e após cinco minutos, adicionou novamente a solução de ácido sulfúrico 25% (v/v) e titulou com a solução de iodo 0,010 M e a solução de iodeto de potássio 35% (v/v). Durante ambas as titulações, o ponto de viragem foi identificado por uma sonda potenciométrica que estava em contacto com a amostra. No final de cada ensaio, o equipamento fornece as concentrações de anidrido sulfuroso livre e total, em mg/L.

2. 3. 3. Acidez total

A acidez total foi determinada por neutralização dos ácidos com uma solução alcalina de hidróxido de sódio, utilizando o azul de bromotimol como indicador. A acidez total é expressa em gramas de ácido tartárico por litro de vinho embora resulte da presença de todos os ácidos no vinho. A reação da titulação do ácido tartárico está descrita na equação 15.



Num balão Erlenmeyer de 200 mL pipetaram-se 10,00 mL de vinho, 30 mL de água destilada, e 1,0 mL da solução de azul de bromotimol 4 g/L. De seguida adicionou-se uma solução de hidróxido de sódio 0,10 M, até se observar uma cor verde-azulada.

Para vinhos gaseificados (branco e rosé) foi necessário eliminar previamente o dióxido de carbono por agitação do vinho, no equipamento Ultrasons, durante dois minutos.

A acidez total foi calculada pela equação 16. Esta equação foi obtida com base em deduções, apresentadas no Anexo A.

$$A_T = 0,75 \times V_{\text{NaOH}} \times Fc \quad (16)$$

onde, V_{NaOH} é o volume da solução de hidróxido de sódio expresso em mL, da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação; e Fc representa o fator de correção resultante da padronização da solução de hidróxido de sódio.

2. 3. 4. Acidez volátil

A acidez volátil foi determinada através separação dos ácidos voláteis no vinho, por destilação com arrastamento de vapor, seguida de retificação, condensação e titulação. A acidez volátil é expressa em g de ácido acético por litro. A titulação deste ácido está descrita na equação 17.



No gerador de vapor, introduziram-se cerca de 300 mL de água desmineralizada. Para um balão de destilação, pipetaram-se 10,00 mL de vinho, e adicionou-se 0,50 g de ácido tartárico. Iniciou-se o processo de destilação, e recolheram-se 125 mL de destilado. De seguida, titulou-se o destilado com uma solução de hidróxido de sódio 0,10 M, utilizando uma solução alcoólica de fenolftaleína como indicador, até se observar uma cor rosa. Como parte do volume da solução de hidróxido de sódio foi gasto na titulação do anidrido sulfuroso, realizaram-se mais duas titulações. Primeiramente, procedeu-se à

determinação do anidrido sulfuroso livre, por acidificação do meio, através da adição de quatro gotas de ácido clorídrico 25% (v/v), 2 mL de uma solução de cozimento de amido e alguns cristais de iodeto de potássio. Titulou-se o anidrido sulfuroso livre com uma solução de iodo 0,050 M, até se observar uma cor azul. Por último, determinou-se o anidrido sulfuroso combinado, por adição de uma solução de borato de sódio, até o reaparecimento da cor rosa. Titulou-se com uma solução de iodo 0,050 M, até se observar a cor violeta.

A acidez volátil foi calculada pela equação 18. Esta equação foi obtida com base em deduções, apresentadas no Anexo A.

$$A_V = 0,6 \times (V_{\text{NaOH}} \times F_c - V_1 \times F_{c_1} - 0,5 \times V_2 \times F_{c_1}) \quad (18)$$

onde, V_{NaOH} é o volume da solução de hidróxido de sódio 0,10 M gasto na titulação, em mL; F_c é o fator de correção resultante da padronização da solução de hidróxido de sódio 0,10 M; V_1 é o volume da solução de iodo 0,050 M gasto na titulação do anidrido sulfuroso livre, em mL; F_{c_1} é o fator de correção resultante da padronização da solução de iodo 0,050 M; e V_2 é o volume da solução de iodo 0,050 M gasto na titulação do anidrido sulfuroso combinado, em mL.

2. 3. 5. pH

A determinação do pH do vinho baseou-se num método potenciométrico, baseado da diferença de potencial entre dois elétrodos imersos no meio em análise – um (eléctrodo de referência) com um potencial constante e conhecido, outro (eléctrodo de medida) com um potencial determinado pelo pH do meio.

O pH foi obtido no potenciómetro da marca Crison, modelo pH meter GLP21. Antes da determinação do pH de uma série de amostras, o potenciómetro foi aferido com três soluções tampão com pH 2.00, 4.00 e 7.02 a 20 °C. Depois do potenciómetro aferido, introduziu-se o eléctrodo no copo com o vinho a ser analisado, aguardou-se até o potenciómetro emitir um sinal sonoro, e efetuou-se a leitura do pH visualizado no ecrã. Entre leituras consecutivas de várias amostras, procedeu-se à lavagem do eléctrodo com água destilada.

2. 3. 6. Grau alcoólico adquirido

A determinação do grau alcoólico volúmico (TAV) adquirido baseou-se na técnica analítica de espectrometria de infravermelho próximo (NIR), utilizando o equipamento

Alcolyser Wine. O grau alcoólico volúmico corresponde à percentagem de álcool no vinho sendo descrito pela equação 19.

$$TAV = \frac{\text{volume de álcool}}{\text{volume total de vinho}} \times 100 \quad (19)$$

A metodologia NIR é frequentemente usada na qualificação de amostras e também na determinação quantitativa dos constituintes de uma amostra. A espectroscopia de infravermelho tem por base os movimentos de vibração dos átomos em torno de uma ligação. Esta metodologia permite quantificar o etanol contido no vinho, com base na deteção da radiação que é absorvida pelas ligações do grupo hidroxilo, presentes nas moléculas de etanol. Como a intensidade da banda de absorção, que ocorre ao comprimento de onda de 1200 nm aproximadamente, é proporcional à concentração de etanol, a quantidade de etanol no vinho foi determinada com recurso a uma curva de calibração (intensidade da banda versus concentração de etanol), construída a partir de amostras com concentrações conhecidas do composto em questão.

Na prática, um pequeno volume de vinho foi aspirado através do acionamento de uma bomba peristáltica, e aguardou-se até o equipamento efetuar o ciclo de leitura. Para os vinhos gaseificados (vinho branco e rosé), o vinho foi previamente desgaseificado no equipamento Ultrasons (intensidade 5) durante quatro minutos à temperatura aproximada de 15 °C.

2. 3. 7. Turbidez

A turbidez do vinho, que resulta da presença de matérias em suspensão, foi medida no turbidímetro da marca Hanna Instruments, modelo HI 83749. O método usado para a determinação da turbidez baseia-se na comparação da intensidade da luz dispersada pela amostra, na direção perpendicular à luz incidente, com a intensidade de luz dispersada por uma solução padrão, sob as mesmas condições. Quanto maior for a quantidade de luz dispersada, maior será a turbidez. O equipamento usado requer a medição de cerca de 2 mL de vinho. A turbidez é expressa em NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez).

2. 3. 8. Catiões metálicos

A concentração de cobre, ferro, cálcio e potássio, foi determinada por espectroscopia de absorção atômica. Na espectroscopia de absorção atômica, a amostra é aspirada através de um tubo capilar, sendo posteriormente atomizada por uma chama de ar-acetileno. A

quantidade de cada elemento é obtida através da absorção de radiação ultravioleta ou visível pelos átomos gasosos.

Relativamente ao cobre e ferro, a determinação da concentração destes elementos sob todas as formas ionizadas presentes no vinho (Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , respetivamente), foi obtida por aspiração direta do vinho. Para a determinação da concentração de cálcio e potássio, foi necessário realizar diluições, devido aos limites de deteção do equipamento para cada ião:

- **Cálcio:** Para um balão de 20 mL, mediu-se por uma pipeta volumétrica 1 mL de vinho e 2 mL de uma solução de cloreto de lantânio (para correção da ionização), e perpez-se o volume com água destilada.

- **Potássio:** Para um balão de 20 mL, mediu-se por uma pipeta volumétrica 5 mL de vinho, 0,4 mL de uma solução de cloreto de cézio (para correção da ionização), e perpez-se o volume com água destilada.

Antes de efetuar a determinação de cada catião, fez-se a leitura da absorvância de um branco (solução isenta do elemento a ser analisado), e de várias soluções padrão do elemento com interesse analítico, de concentração rigorosamente conhecida. Após determinação de uma curva de calibração com um coeficiente de correlação superior a 0,998, efetuou-se a leitura da absorvância das amostras. A concentração obtida para o cálcio e potássio foi multiplicada pelos fatores de diluição respetivos.

A tabela 6 apresenta a intensidade da corrente da lâmpada de cátodo ôco, e o comprimento de onda ao qual se leu a absorvância, para cada elemento.

Tabela 6. Condições experimentais durante a determinação de cada elemento.

Catião	Energia da lâmpada (mA)	Comprimento de onda (nm)
Ferro	15	248,3
Potássio	8	404,4
Cálcio	15	422,7
Cobre	8	324,8

2. 4. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TARTÁRICA

A estabilidade tartárica das amostras foi determinada por dois métodos: o teste do mini-contacto e o teste da congelação.

2. 4. 1. Teste do Mini-contacto

A quantificação da estabilidade tartárica do vinho foi obtida pelo teste do mini-contacto, baseado na variação da condutividade do vinho. Este teste foi realizado no aparelho Check Stab, da marca Delta Acque. Este teste requer a medição de 100 mL do vinho que se pretende avaliar para um copo que é colocado num banho a 0°C. Quando a temperatura da amostra de vinho se aproxima da temperatura do banho, o dispensador adiciona automaticamente 1 ou 2 g de bitartarato de potássio, em vinhos brancos ou rosados/tintos, respetivamente. A partir desse momento, o computador, ligado ao Check Stab, fornece um gráfico com os valores da condutividade da amostra de vinho, em $\mu\text{S/cm}$, em função do tempo decorrido. O tempo de análise é de 4 minutos. A conclusão sobre a estabilidade dos vinhos estudados baseou-se na tabela 7, que determina os limites da variação da condutividade, para a classificação do vinho relativamente à sua estabilidade. Esta tabela foi facultada pelo fornecedor do equipamento.

Tabela 7. Valores limite da variação da condutividade, definidos para cada zona de estabilidade.

Classificação da estabilidade do vinho	$\Delta C, \mu\text{S/cm}$	
	<i>Vinhos Brancos</i>	<i>Vinhos Rosados/Tintos</i>
<i>Muito estável</i>	Até 25	Até 30
<i>Estável</i>	25 - 40	30 - 60
<i>Zona de risco</i>	40 - 60	60 - 70
<i>Instável</i>	A partir de 60	A partir de 70

2. 4. 2. Teste da congelação

O teste de congelação consistiu na filtração de 150 mL de vinho por uma membrana com porosidade 0,45 μm , que foi posteriormente colocado num frasco com tampa. O frasco foi colocado no congelador, a uma temperatura de -18 °C, durante seis horas. Retiraram-se as amostras do congelador ao final desse tempo. Quando a temperatura das amostras voltou à temperatura ambiente, observou-se a olho nu se havia existência de precipitação de cristais no fundo do frasco ou não.

Capítulo 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de estudar e otimizar o processo de estabilização tartárica do vinho avaliou-se o poder estabilizante de várias soluções comerciais de carboximetilcelulose, específicas para uso enológico, e respetiva influência da concentração e tempo de contacto para cada solução de carboximetilcelulose testada. Este estudo foi aplicado a quatro vinhos: um branco - Branco CM 12, um rosé - Rosé CM 12, e dois tintos - Tinto Bairrada 11 e Tinto Douro 12. Testaram-se soluções de carboximetilcelulose das marcas Enartis, Proenol e Vienol. A estabilidade dos vinhos foi determinada antes e após adição das soluções já referidas, através de dois testes: o teste da congelação (teste qualitativo) e o teste do mini-contacto (teste quantitativo). Antes e após introdução das soluções de carboximetilcelulose, realizaram-se várias análises físico-químicas aos vinhos estudados.

3. 1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS VINHOS

A caracterização físico-química dos vinhos selecionados para este estudo foi feita através da determinação dos seguintes parâmetros: concentração dos cátions metálicos, pH, acidez volátil e acidez total, massa volúmica, anidrido sulfuroso, grau alcoólico e turbidez.

Tabela 8. Parâmetros físico-químicos dos vinhos estudados.

Análises físico-químicas		Branco CM 12	Rosé CM 12	Tinto Douro 12	Tinto Bairrada 11
Catiões Metálicos	Cu ⁺ e Cu ²⁺ (± 0,01 mg/L)	0,10	0,12	0,11	0,16
	Fe ²⁺ e Fe ³⁺ (± 0,01 mg/L)	2,10	1,40	2,20	3,00
	Ca ²⁺ (± 0,2 mg/L)	72,6	71,2	53,4	50,9
pH	K ⁺ (± 0,04 mg/L)	864,00	1180,00	1856,00	1308,00
	pH (± 0,01)	2,98	3,51	3,60	3,52
Acidez	A _T (± 0,1 g ácido tartárico/L)	9,5	5,4	4,9	5,0
	A _V (± 0,01 g ácido acético/L)	0,24	0,30	0,59	0,30
Massa Volúmica	ρ (20 °C) (± 0,0001 g/mL)	0,9938	0,9978	0,9926	0,9932
Anidrido sulfuroso	SO ₂ livre (± 1 mg/L)	25	26	24	15
	SO ₂ total (± 1 mg/L)	133	123	43	52
Grau Alcoólico	TAV (± 0,1 % v/v)	10,3	10,6	13,5	14,1
Turbidez	Turbidez (± 0,01 NTU)	0,64	0,53	0,46	0,44

Após caracterização físico-química dos vinhos (tabela 8), confirmou-se que a concentração de cobre, a acidez, o anidrido sulfuroso, e o grau alcoólico enquadram-se nos limites indicados pela legislação vigente para os vinhos de mesa, já apresentados na tabela 3 do capítulo 1.

O vinho branco apresenta uma maior acidez total, que é resultante maioritariamente da concentração de ácido tartárico presente no vinho. Por esse motivo, este vinho é o que possui o valor de pH mais baixo relativamente aos outros vinhos estudados. Todos os vinhos apresentam valores de turbidez baixos, pelo que se pode afirmar que se encontram límpidos. Como seria de esperar, os vinhos tintos têm um teor de álcool superior ao vinho branco e rosé.

Embora todos os vinhos possuam uma concentração elevada do ião potássio, este ião encontra-se em maior quantidade nos vinhos tintos. O facto da concentração em potássio ser superior nos vinhos tintos, resulta da sua extração durante a fase de maceração, e do poder inibidor dos polifenóis, característicos dos vinhos tintos, que impedem a sua precipitação (Andrade, 2012). O ião cálcio está presente numa concentração bastante inferior ao potássio em todos os vinhos, devido à diminuição da solubilidade do tartarato de cálcio durante a vinificação. Os iões potássio e o cálcio, presentes numa concentração superior relativamente aos outros iões, são os iões com maior impacto na estabilidade dos vinhos porque como já foi referido, estão envolvidos na formação dos sais bitartarato de potássio e tartarato de cálcio, que precipitam em determinadas condições estando associados à instabilidade tartárica.

3. 2. PERFIL DA ESTABILIDADE DOS VINHOS

Tendo por objetivo de avaliar o poder estabilizante das soluções de carboximetilcelulose testadas, determinou-se a estabilidade de todos os vinhos, antes e após adição das soluções já referidas. Foram usados dois testes para determinação da estabilidade dos vinhos, um teste qualitativo – o teste da congelação, e um teste quantitativo – o teste do mini-contacto.

3. 2. 1. Avaliação qualitativa pelo teste da congelação

O teste da congelação é um teste qualitativo que não requer nenhum equipamento especial. Uma pequena fração de vinho (cerca de 250 mL), previamente filtrada, foi colocada num congelador a - 18°C, durante 6 horas. Quando esse período terminou, colocou-se o vinho à temperatura ambiente, e verificou-se se havia existência de

precipitação de cristais. Esta metodologia, efetuada a todos os vinhos, foi feita antes e após introdução da concentração máxima testada de CMC (100 mg/L) com as diferentes soluções comerciais testadas de CMC, a diferentes tempos, tendo como referência a realização dos ensaios laboratoriais, ou seja, a introdução das referidas soluções nos vinhos. Os subcapítulos 3.2.1.1 e 3.2.1.2 apresentam os resultados relativos à avaliação da estabilidade tartárica baseados neste teste. A quantidade de precipitado observada, após exposição das amostras a -18 °C, é indicada pelos símbolos: N (ausência de precipitado), S (ocorrência de precipitado) e MS (ocorrência de muito precipitado).

3. 2. 1. 1. Antes da adição das soluções de CMC

Como já foi referido, determinou-se a estabilidade de todos os vinhos, e os resultados encontram-se na tabela 9.

Tabela 9. Resultados visuais obtidos no teste da congelação para todos os vinhos.

Vinho	Tempo (dias)			
	5	10	35	40
Branco CM 12	MS	MS	MS	MS
Rosé CM 12	MS	MS	MS	MS
Tinto Bairrada 11	S	S	S	S
Tinto Douro 12	S	S	S	S

Com base no teste da congelação, concluiu-se que todos os vinhos possuem instabilidade tartárica ao longo do tempo uma vez que nenhum dos vinhos se encontra límpido ao fim de 40 dias. O vinho branco CM 12 e o vinho rosé CM 12 apresentaram uma maior quantidade de precipitado.

3. 2. 1. 2. Após adição das soluções de CMC

Os resultados obtidos após adição das soluções de CMC encontram-se nas tabelas 10 e 11.

Tabela 10. Resultados visuais obtidos do teste da congelação para os vinhos branco CM 12 e rosé CM 12.

Fornecedor da solução de CMC	<u>Tempo (dias)</u>							
	Branco CM 12				Rosé CM 12			
	5	10	35	40	5	10	35	40
Enartis	N	N	N	N	S	S	S	S
Proenol	N	N	N	N	S	S	S	S
Vienol	S	S	S	MS	S	S	S	MS

Tabela 11. Resultados visuais obtidos do teste da congelação para os vinhos tintos Bairrada 11 e Douro 12.

Fornecedor da solução de CMC	<u>Tempo (dias)</u>							
	Tinto Bairrada 11				Tinto Douro 12			
	5	10	35	40	5	10	35	40
Enartis	S	S	S	S	S	S	S	S
Proenol	S	S	S	S	S	S	S	S
Vienol	S	S	S	S	S	S	S	S

Da observação da tabela 10, a ausência de precipitado permite concluir que o vinho branco (instável inicialmente) adquiriu estabilidade tartárica após adição das soluções de aquosas de CMC das marcas Enartis e Proenol. A introdução da solução da marca Vienol não estabilizou este vinho, pois verifica-se a presença de cristais, para qualquer tempo de contacto. Após análise da tabela 9 e 10, verifica-se que a estabilidade do vinho rosé aumenta após introdução de todas as soluções de CMC uma vez que a quantidade de precipitado observada diminuiu, mas não aumenta o suficiente de forma a ser considerado estável, uma vez que sempre se observou a presença de alguns cristais.

No caso dos vinhos tintos (tabela 11), os resultados obtidos no teste da congelação levam a concluir que estes continuam instáveis depois da introdução das diferentes soluções de CMC testadas, pois sempre se verificou a presença de alguns cristais.

3. 2. 2. Avaliação quantitativa pelo teste do mini-contacto

O teste do mini-contacto quantifica a estabilidade do vinho, com base na variação da condutividade do vinho após adição de cristais de bitartrato de potássio, a uma temperatura próxima de 0°C. Este teste foi realizado num equipamento com um sistema de refrigeração e um dispensador que adiciona automaticamente os cristais já referidos, quando a temperatura do vinho se aproxima de 0°C. A conclusão sobre a estabilidade dos vinhos pelo teste do mini-contacto baseia-se em valores (já apresentados em 2.4.1) estabelecidos pela metodologia efetuada, para cada nível de estabilidade: muito estável, estável, zona de risco, instável e muito instável. Esta metodologia estipula que os vinhos brancos e rosés/tintos possuem estabilidade tartárica quando a variação da condutividade verificada é inferior a 40 e 60 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respetivamente. A fim de avaliar o poder estabilizante das soluções de CMC, a estabilidade de todos os vinhos através deste método foi realizada antes e após adição das soluções de CMC.

3. 2. 2. 1. Evolução temporal da estabilidade, antes da adição da carboximetilcelulose

Os gráficos apresentados nas figuras 8 a 11, apresentam os resultados da condutividade inicial, condutividade final e variação da condutividade ($\Delta C = \text{Condutividade inicial} - \text{Condutividade final}$), obtidos pelo teste do mini-contacto para os ensaios em branco (sem qualquer adição de CMC), em função do tempo decorrido, que teve como referência o momento em que se realizaram os ensaios laboratoriais. As linhas a tracejado nos gráficos delimitam a zona onde os vinhos possuem estabilidade. Os resultados apresentados são valores médios, uma vez que foram realizados ensaios duplicados. As barras de erro quantificam o desvio padrão associado.

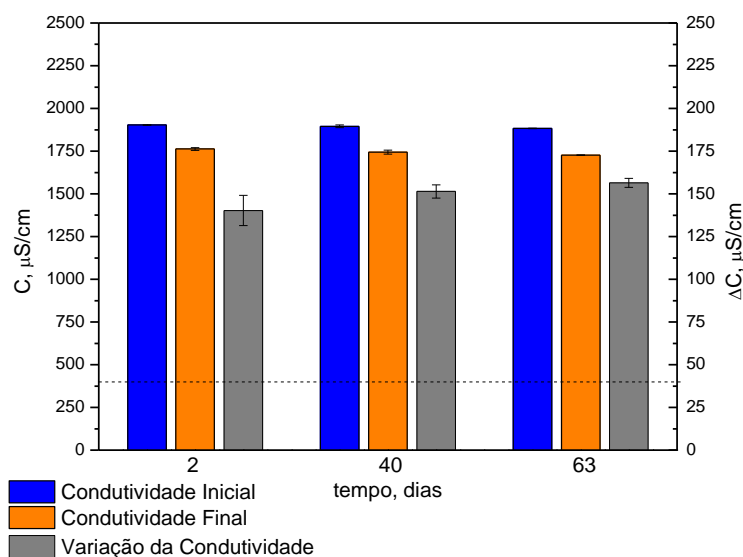


Figura 8. Valores da condutividade obtidos no teste do mini-contacto para o vinho branco CM12.

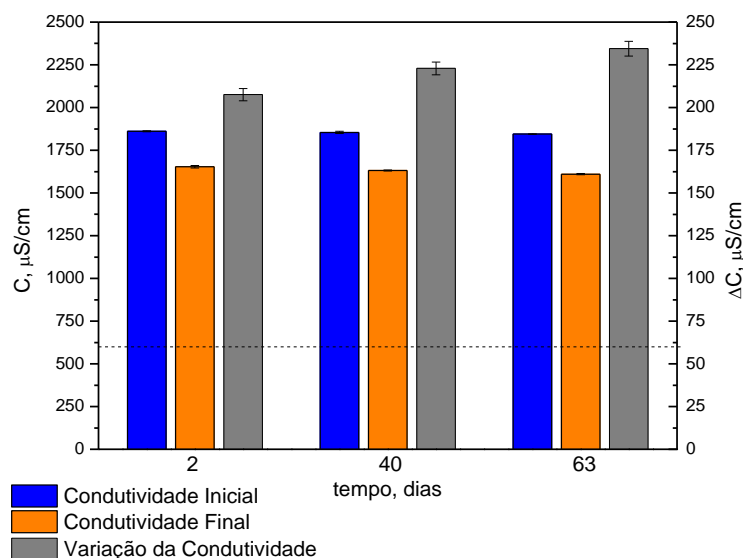


Figura 9. Valores da condutividade obtidos no teste do mini-contacto para o vinho rosé CM 12.

Por observação das figuras 8 e 9, verifica-se que o vinho branco CM 12 e o vinho rosé CM 12 possuem instabilidade tartárica elevada ao longo do tempo, pois a variação da condutividade obtida é muito superior aos valores limite para os quais é possível afirmar que os vinhos estão estáveis tartaricamente, 40 e 60 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respetivamente. A presença de uma maior instabilidade no vinho rosé, comparativamente ao vinho branco, pode dever-se ao facto de o vinho rosé ter uma concentração superior de potássio, e um pH mais próximo do pH que origina a máxima concentração do ião bitartarato.

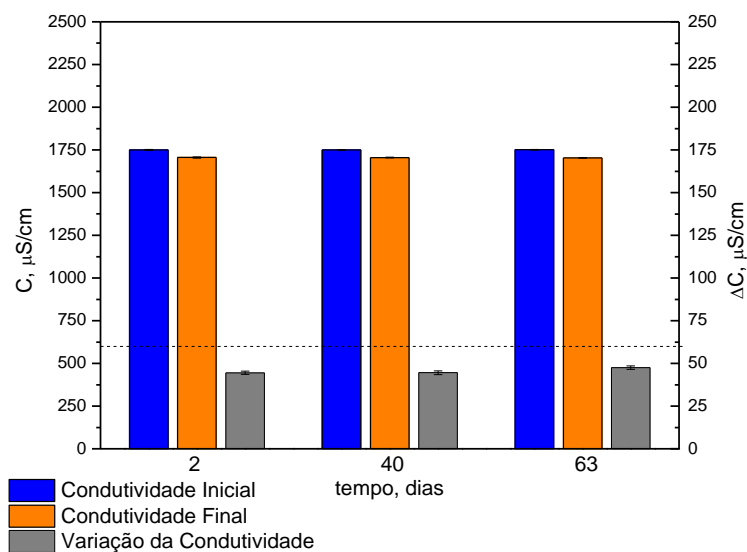


Figura 10. Valores da condutividade obtidos no teste do mini-contacto para o vinho tinto Bairrada 11.

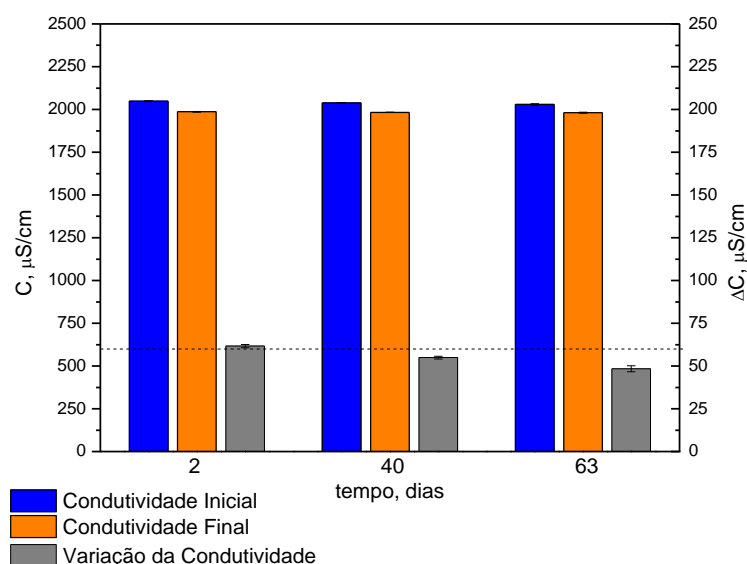


Figura 11. Valores da condutividade obtidos no teste do mini-contacto para o vinho tinto Douro 12.

A variação da condutividade verificada no caso dos vinhos tintos estudados, apresentada nas figuras 10 e 11, é igual ou inferior a $60 \mu\text{S/cm}$, o que permite concluir que estes apresentam estabilidade tartárica. Estes resultados podem ser justificados pelo facto de os vinhos tintos normalmente possuírem uma concentração elevada em compostos que aumentam a solubilidade do bitartarato de potássio, designados por colóides protetores.

3. 2. 2. 2. Evolução temporal da estabilidade, após adição da carboximetilcelulose

Com o objetivo de avaliar o poder estabilizante de cada solução de CMC ao longo do tempo, preparam-se amostras de cada vinho, com a concentração final de 100 mg/L de CMC. Os valores da variação da condutividade obtidos no teste do mini-contacto, para os ensaios em branco, ou seja, sem qualquer adição de CMC, e para os ensaios em que se adicionou as diferentes soluções testadas de CMC, encontram-se nas figuras 12 a 15.

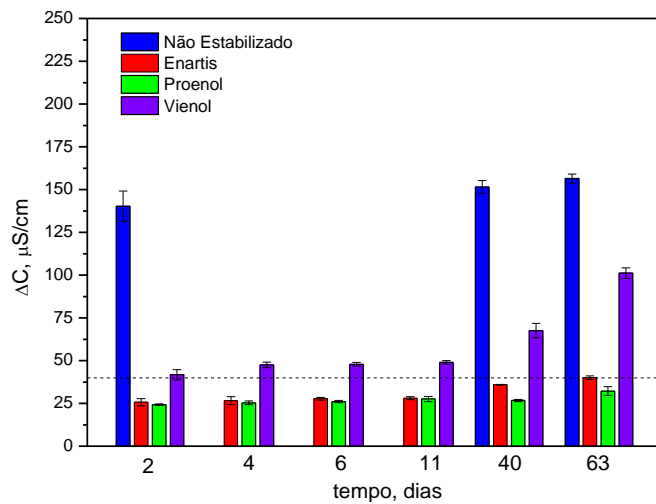


Figura 12. Variação da condutividade, em função do tempo, do vinho branco CM 12.

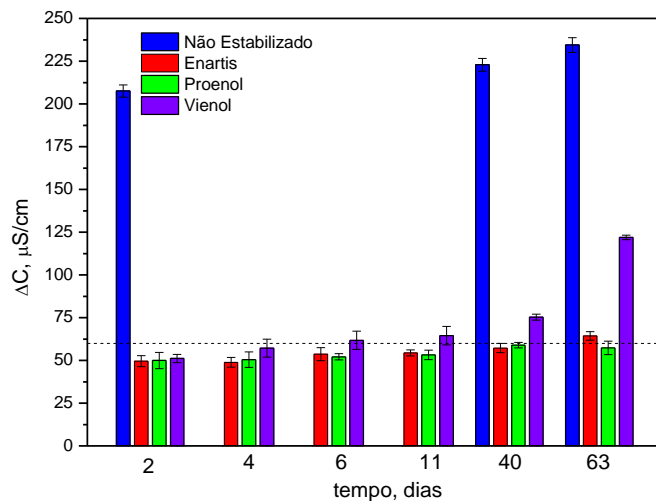


Figura 13. Variação da condutividade, em função do tempo, do vinho rosé CM 12.

Após aplicação das soluções da carboximetilcelulose das marcas Enartis e Proenol no vinho branco CM 12, constatou-se que este vinho adquiriu estabilidade tartárica, que se manteve durante todo o tempo de observação (figura 12), uma vez que a variação da condutividade verificada foi sempre inferior a 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A adição da solução da carboximetilcelulose da Vienol não estabilizou o vinho dado que a variação da

condutividade obtida foi sempre superior ao valor limite já referido. Apesar da adição da solução desta marca, a instabilidade do vinho aumentou significativamente ao longo do tempo.

Relativamente ao vinho rosé CM 12 (figura 13), constatou-se que a introdução das soluções de carboximetilcelulose produziram um efeito idêntico ao que aconteceu no vinho branco CM 12. As soluções de carboximetilcelulose das marcas Enartis e Proenol provocaram estabilidade tartárica no início mas com a solução da Enartis, o vinho começou a desviar-se da zona de estabilidade para um tempo de contacto superior a 40 dias. Após aplicação da solução de carboximetilcelulose da marca Vienol, o vinho adquiriu estabilidade tartárica, apenas para um tempo de contacto inferior a 6 dias. À medida que o tempo de contacto aumentou, a solução de CMC da Vienol perdeu o seu poder estabilizante, e o vinho voltou a ter instabilidade tartárica. Pode concluir-se que houve estabilidade apenas temporária, dado que nem uma semana durou.

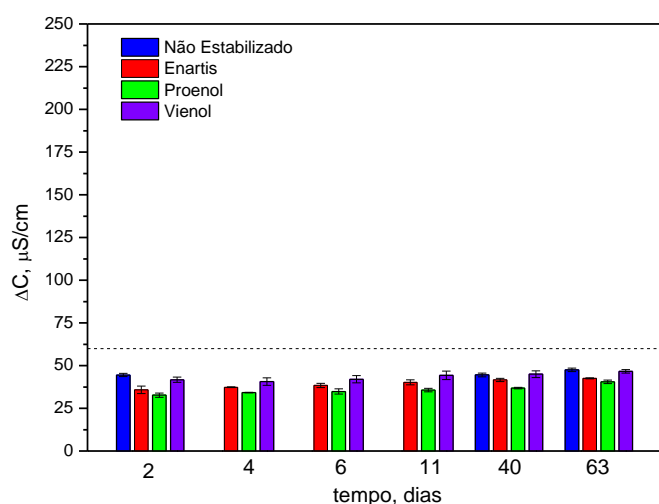


Figura 14. Variação da condutividade, em função do tempo, do vinho tinto Bairrada 11.

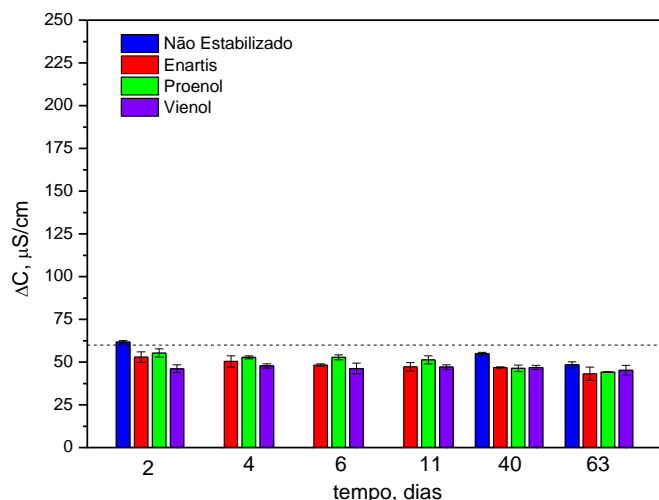


Figura 15. Variação da condutividade, em função do tempo, do vinho tinto Douro 12.

No que concerne ao vinho tinto Bairrada 11, com os resultados apresentados na figura 14, confirma-se que este vinho já estava estável sem adição de CMC e assim permaneceu, depois da adição de qualquer solução de CMC. Os resultados do vinho Douro 12 podem ver-se na figura 15, e permitem concluir que este já se apresentava no limite da estabilidade, 60 $\mu\text{S}/\text{cm}$, sem adição de CMC. Com a adição das diferentes soluções de CMC, verificou-se uma melhoria da estabilidade, uma vez que ao longo do tempo, a variação da condutividade nunca mais chegou ao limite da estabilidade.

No final de todos estes ensaios, conclui-se que a melhor solução testada de CMC é a solução da marca Proenol, uma vez que foi a que apresentou uma melhor performance no aumento da estabilidade tartárica dos vinhos.

3. 2. 2. 3. *Ensaio laboratorial versus ensaio industrial*

Com o objetivo de avaliar a reprodutibilidade dos resultados obtidos a nível laboratorial, realizou-se um aumento de escala do ensaio laboratorial do vinho branco CM 12, ou seja, adicionou-se a solução comercial da Proenol de forma a obter uma concentração final de 100 mg/L de CMC. Deste modo, juntou-se 100 L da solução comercial da Proenol a um depósito com capacidade de 50 000 L, sendo o restante volume ocupado pelo vinho branco CM 12. O gráfico na figura 16 apresenta a variação de condutividade obtida no teste do mini-contacto para o ensaio laboratorial e o ensaio industrial, já referidos.

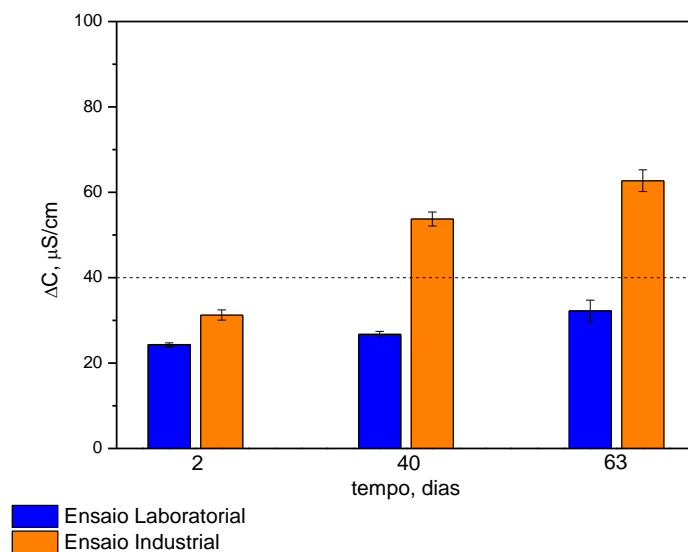


Figura 16. Variação da condutividade do vinho “branco CM 12” após adição de 100 mg/L de CMC com a solução da Proenol.

Os resultados, apresentados na figura 16, revelam uma grande diferença relativamente à estabilidade dos ensaios laboratorial e industrial realizados ao vinho branco CMC 12. No ensaio industrial a estabilidade do vinho diminuiu significativamente ao longo do tempo, tendo-se verificando que este vinho volta à zona de instabilidade, uma vez que a variação de condutividade obtida aumenta para valores superiores a 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (limite de estabilidade nos vinhos brancos). No que concerne ao ensaio laboratorial o vinho adquiriu estabilidade, que se manteve ao longo do tempo.

O facto de a adição da solução comercial da Proenol não ter tido o mesmo efeito na estabilidade, de ambos os ensaios, pode dever-se à dificuldade na reprodução da agitação do ensaio realizado em laboratório, no ensaio à escala industrial. A temperatura da adega, onde se encontram os depósitos, que normalmente é inferior à temperatura no laboratório (20°C aproximadamente), também pode ter influenciado os resultados obtidos pois como já foi referido a temperatura é um dos fatores que influencia a estabilidade tartárica dos vinhos.

Comparação dos dois métodos efetuados para a avaliação da estabilidade tartárica ao longo do tempo: teste da congelação e teste do mini-contacto

Com base no teste da congelação, concluiu-se que todos os vinhos estudados estavam instáveis à partida, e assim permaneceram, com exceção do vinho branco CM 12 que adquiriu estabilidade ao longo do tempo, após adição das soluções comerciais da Enartis e Proenol.

O teste do mini-contacto levou a concluir que apenas a solução da Vienol não provocou estabilidade dos vinhos branco e rosé. As soluções da Enartis e Proenol nos vinhos já mencionados foram eficazes uma vez que estes adquiriram estabilidade ao longo do tempo. A estabilidade já presente nos vinhos tintos não se alterou com a adição das diferentes soluções testadas.

A diferença de conclusões sobre a estabilidade dos vinhos, pelos dois métodos efetuados, revelou que o teste da congelação é mais exigente que o teste do mini-contacto. Na Aliança – Vinhos de Portugal S.A., o teste da congelação é considerado muito severo, o que levou à decisão de dar mais importância aos resultados obtidos no teste do mini-contacto, quando não existe consenso com os resultados obtidos no teste da congelação.

3. 3. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DA CARBOXIMETILCELULOSE

3. 3. 1. Análise quantitativa da estabilidade dos vinhos através do teste do mini-contacto

Com o objetivo de determinar a influência da concentração de CMC na estabilidade dos vinhos, avaliou-se a estabilidade tartárica dos vinhos, com as concentrações finais em CMC de 50, 75 e 100 mg/L, pelo teste do mini-contacto. Este teste foi efetuado três dias após introdução das soluções de CMC das marcas testadas. A representação gráfica da variação da condutividade em função da concentração da CMC é apresentada nas figuras 17 a 20.

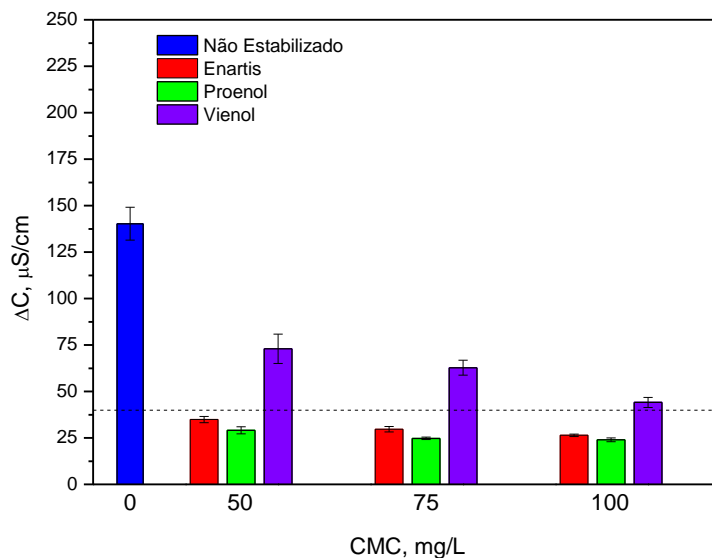


Figura 17. Variação da condutividade em função da concentração da carboximetilcelulose, do vinho branco CM 12.

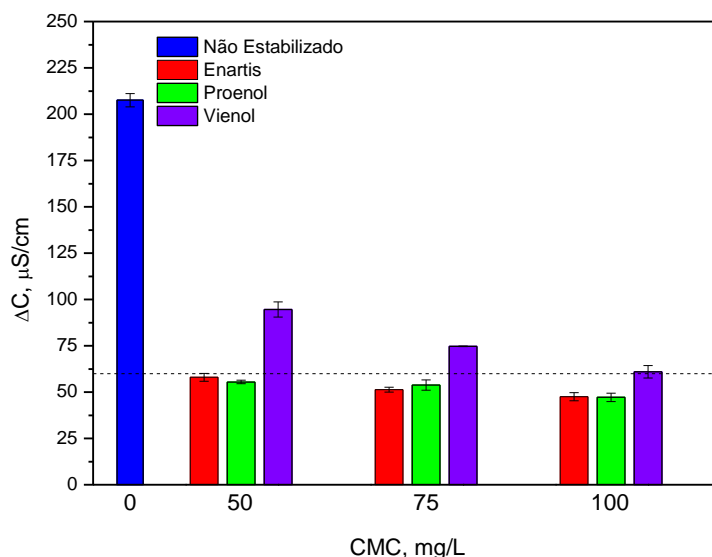


Figura 18. Variação da condutividade em função da concentração da carboximetilcelulose, do vinho rosé CM 12.

A figura 17 mostra que a introdução das diferentes concentrações aplicadas da CMC, presente em soluções das marcas Enartis e Proenol, garante a estabilidade tartárica do vinho branco CM 12, que possuía instabilidade tartárica inicialmente. Também se verificou a estabilidade alcançada para as diferentes concentrações da CMC introduzidas no vinho é praticamente igual, para as soluções já referidas. O mesmo não acontece com a CMC da marca Vienol que, apesar de levar a uma diminuição da variação da condutividade do vinho, com o aumento da concentração da CMC, nunca provocou estabilização, nem mesmo com a concentração máxima usada. Neste caso, a redução da instabilidade é diretamente proporcional à concentração da CMC.

Analisando a figura 18, conclui-se que inicialmente o vinho rosé CM 12 possuía instabilidade tartárica. Após adição das soluções de CMC das marcas Enartis e Proenol, a variação da condutividade verificada foi sempre inferior a 60 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Conclui-se que estas marcas provocaram a estabilização do vinho já referido, tendo-se constatado uma tendência no aumento da estabilidade com o aumento da concentração de CMC. As várias concentrações aplicadas da solução comercial da marca Vienol levaram a uma diminuição da variação da condutividade e portanto promoveram a diminuição da instabilidade do vinho rosé. No entanto, este vinho chegou ao limite de estabilidade tartárica unicamente com a concentração máxima testada de CMC (100 mg/L) pois apenas neste caso a variação da condutividade observada foi próxima de 60 $\mu\text{S}/\text{cm}$. No que concerne à estabilização, o comportamento das 3 soluções comerciais é distinto entre si. De forma análoga ao observado para o vinho branco, também neste caso se conclui que a estabilização alcançada parece aumentar ligeiramente com o aumento da concentração da CMC introduzida no vinho no caso da carboximetilcelulose das marcas Enartis e Proenol. No caso da solução da CMC da Vienol, verifica-se que nunca há estabilidade tartárica com nenhuma das diferentes concentrações aplicadas.

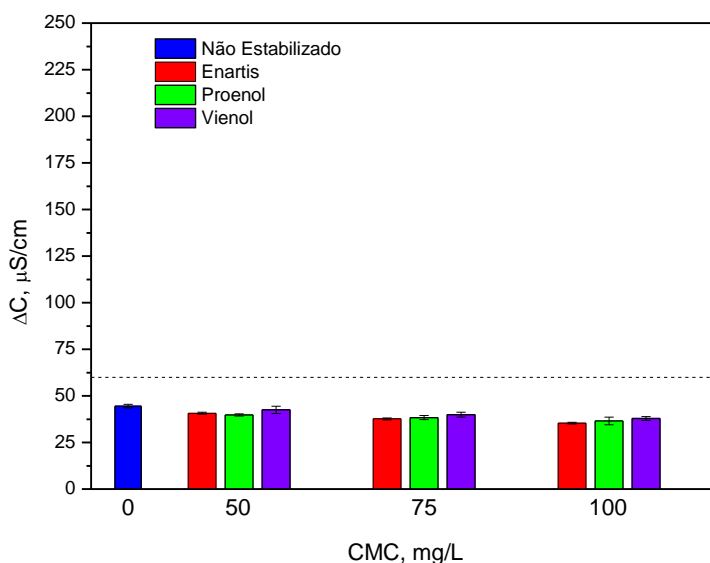


Figura 19. Variação da condutividade, em função da concentração da carboximetilcelulose, do vinho tinto Bairrada 11.

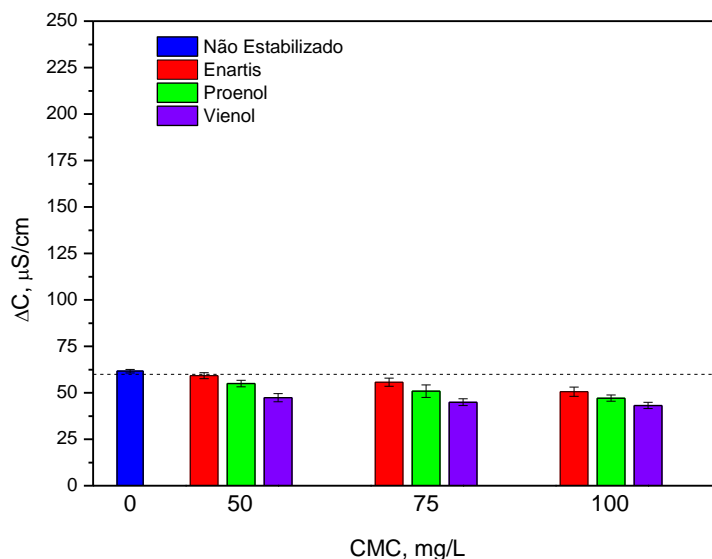


Figura 20. Variação da condutividade em função da concentração da carboximetilcelulose, do vinho tinto Douro 12.

Como se pode constatar na figura 19, a estabilidade presente no vinho tinto Bairrada 11 não se alterou após adição das diferentes concentrações aplicadas para todas as soluções da CMC testadas porque, a variação da condutividade obtida no teste do mini-contacto manteve-se praticamente igual após introdução das soluções já referidas ao longo do tempo. Pela observação da figura 20, verifica-se que o vinho tinto Douro 12, antes da adição da CMC, estava próximo do limite de estabilidade. A adição de qualquer das soluções de CMC testadas veio estabilizar o vinho, com uma tendência crescente de estabilização com a concentração adicionada. A presença de estabilidade tartárica, que se verificou mesmo antes da adição das soluções, pode ser explicada pelo facto de os vinhos tintos possuírem concentrações elevadas de colóides protetores. O facto de não se ter constatado um aumento da estabilidade, como se verificou no caso do vinho branco e do vinho rosé após introdução das soluções da carboximetilcelulose, confirma os resultados obtidos por Moutounet et al, que concluíram que o poder estabilizante da carboximetilcelulose é menor em vinhos tintos (Moutounet et al., 1999).

3. 3. 2. Influência da concentração de carboximetilcelulose na concentração dos íons potássio e cálcio, e pH dos vinhos

Com o objetivo de estudar a influência de cada solução de CMC, em diferentes concentrações, nos parâmetros diretamente envolvidos na formação do bitartarato de potássio e tartarato de cálcio, fez-se a determinação do pH, e das concentrações dos íons potássio e cálcio, após quatro dias da introdução das soluções de carboximetilcelulose nos vinhos.

As figuras 21 a 32 apresentam os resultados obtidos em cada vinho, para cada solução de carboximetilcelulose testada.

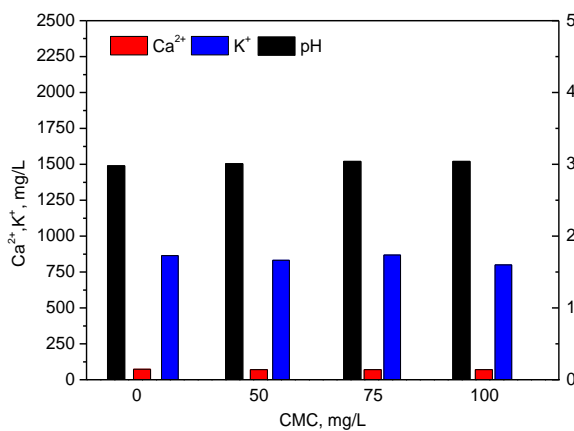


Figura 21. Concentrações dos íons cálcio e potássio, e pH, no vinho Branco CM 12, após introdução da solução de carboximetilcelulose da marca Enartis.

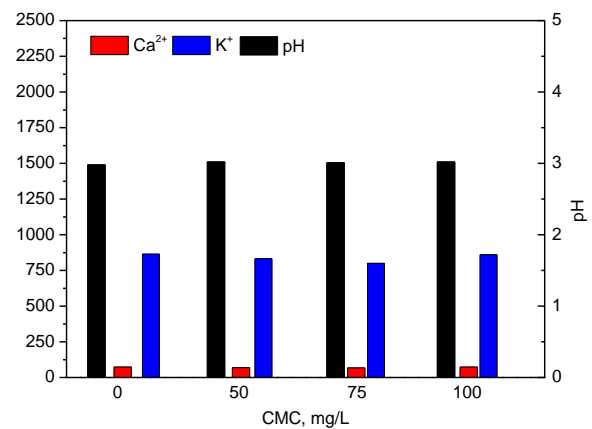


Figura 22. Concentrações dos íons cálcio e potássio, e pH, no vinho Branco CM 12, após introdução da solução de carboximetilcelulose da marca Proenol.

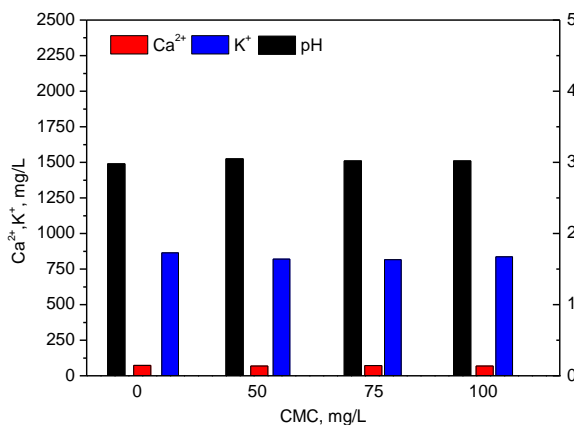


Figura 23. Concentrações dos íons cálcio e potássio, e pH, no vinho Branco CM 12, após introdução da solução de carboximetilcelulose da marca Vienol.

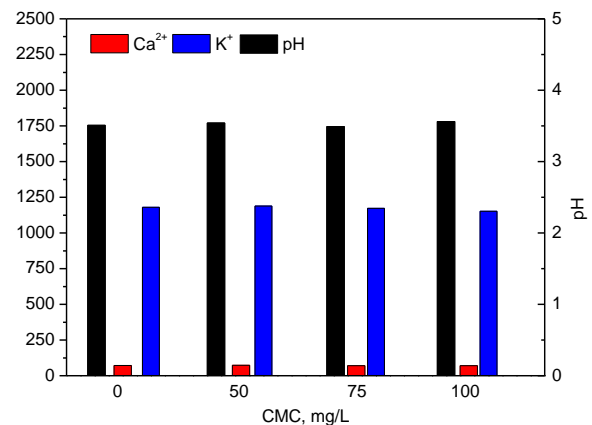


Figura 24. Concentrações dos íons cálcio e potássio, e pH, no vinho Rosé CM 12, após introdução da solução de carboximetilcelulose da marca Enartis.

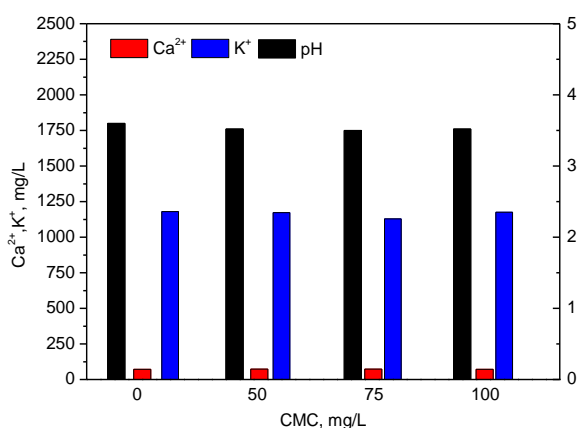


Figura 25. Concentrações dos íons cálcio e potássio, e pH, no vinho Rosé CM 12, após introdução da solução de carboximetilcelulose da marca Proenol.

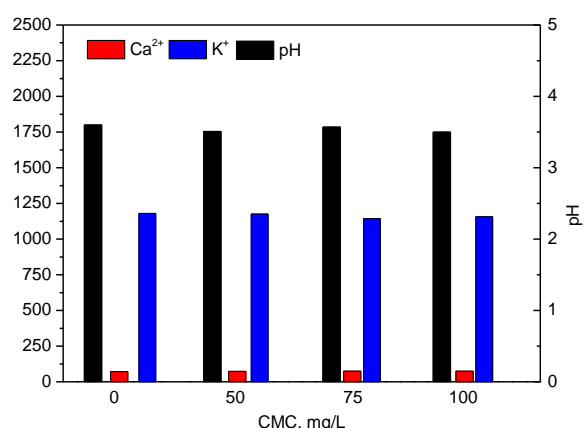


Figura 26. Concentrações dos íons cálcio e potássio, e pH, no vinho Rosé CM 12, após introdução da solução de carboximetilcelulose da marca Vienol.

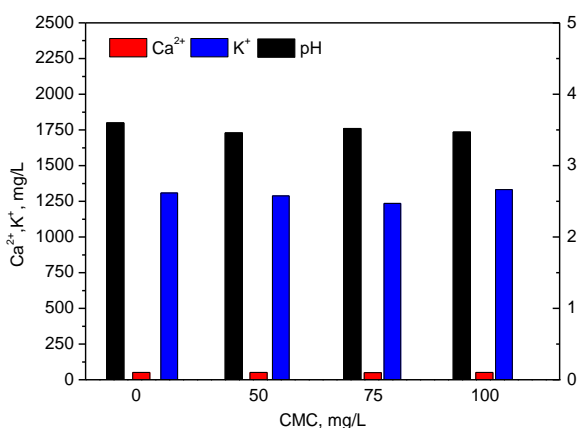


Figura 27. Concentrações dos íons cálcio e potássio, e pH, no vinho Tinto Bairrada 11, após introdução da solução de carboximetilcelulose da marca Enartis.

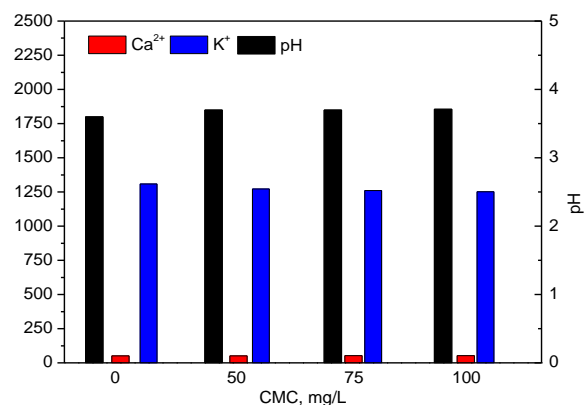


Figura 28. Concentrações dos íons cálcio e potássio, e pH, no vinho Tinto Bairrada 11, após introdução da solução de carboximetilcelulose da marca Proenol.

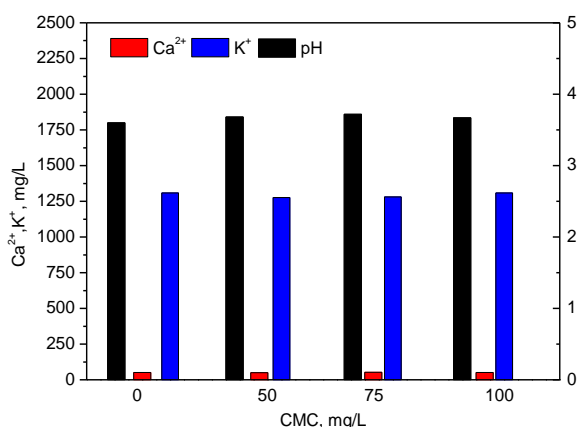


Figura 29. Concentrações dos íons cálcio e potássio, e pH, no vinho Tinto Douro 12, após introdução da solução de carboximetilcelulose da marca Vienol.

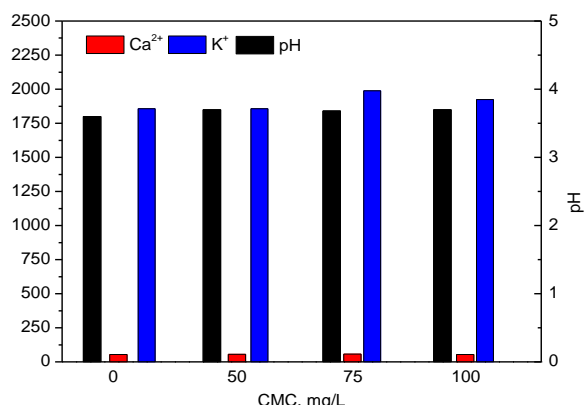


Figura 30. Concentrações dos íons cálcio e potássio, e pH, no vinho Tinto Douro 12, após introdução da solução de carboximetilcelulose da marca Enartis.

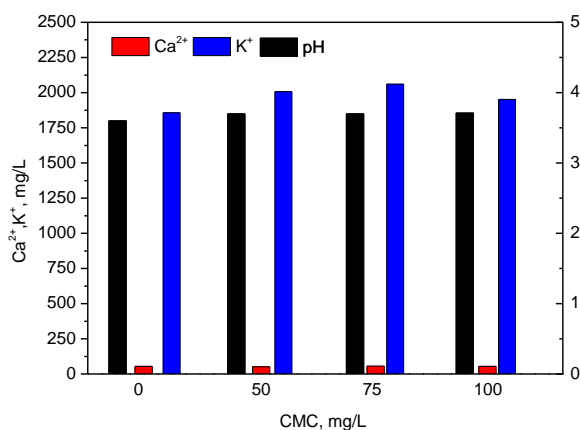


Figura 31. Concentrações dos íons cálcio e potássio, e pH, no vinho Tinto Douro 12, após introdução da solução de carboximetilcelulose da marca Proenol.

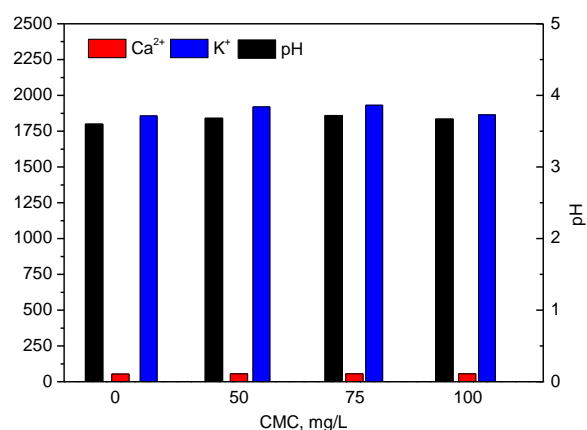


Figura 32. Concentrações dos íons cálcio e potássio, e pH, no vinho Tinto Douro 12, após introdução da solução de carboximetilcelulose da marca Vienol.

Por observação das figuras 21 a 32 verifica-se que, praticamente não existem alterações do pH e das concentrações de cálcio e potássio dos vinhos estudados, após adição de qualquer das soluções de carboximetilcelulose das marcas testadas, independentemente da concentração de carboximetilcelulose aplicada. Como se esperava a adição de carboximetilcelulose não provoca uma estabilização através da diminuição da concentração dos íons envolvidos na formação de tartaratos, mas antes, resulta do efeito inibidor, provocado pelas cadeias poliméricas de CMC, na formação e crescimento dos cristais de bitartarato de potássio e eventualmente tartarato de cálcio.

Capítulo 4. CONCLUSÃO

A estabilização tartárica é uma etapa fundamental no processo de produção de vinho, que tem como finalidade impedir a precipitação dos cristais de bitartarato de potássio. Atualmente existem várias técnicas de estabilização tartárica do vinho e com a autorização da adição da CMC ao vinho abriu-se um novo campo de ação na estabilização tartárica. Com o objetivo de otimizar o processo de estabilização tartárica da empresa Aliança Vinhos de Portugal S.A. avaliou-se o efeito da concentração da CMC em três soluções comerciais de CMC (das marcas Enartis, Proenol e Vienol), ao longo do tempo, na estabilidade adquirida por quatro vinhos: um vinho branco, um rosé e dois tintos. Na caracterização físico-química dos vinhos, verificou-se que a concentração de cobre, a acidez, o anidrido sulfuroso, e o grau alcoólico apresentaram resultados de acordo com a legislação. Após introdução das referidas soluções de CMC, constatou-se que os parâmetros com influência na estabilidade tartárica, nomeadamente a concentração de potássio e cálcio, e o pH, não se alteraram. Com base no teste do mini-contacto, conclui-se que a concentração de 50 mg/L das soluções das marcas Enartis e Proenol já foi suficiente para promover estabilização tartárica do vinho branco CM 12 e do vinho rosé CM 12. Relativamente à estabilização promovida com a adição das soluções de CMC da Enartis e da Proenol, verificou-se que se mantém ao longo do tempo. No caso da solução de CMC da Vienol, a estabilidade é garantida apenas para tempos de contacto muito curtos. Para tempos de contacto superiores, o vinho branco e o vinho rosé voltam à zona de instabilidade. No caso dos vinhos tintos Bairrada 11 e Douro 12, a adição das soluções de CMC, das marcas Enartis, Proenol e Vienol, não alterou a estabilidade já presente nestes vinhos. Com base no teste da congelação, conclui-se que todos os vinhos possuem instabilidade tartárica antes da introdução das soluções de CMC e que o vinho branco foi o único que adquiriu estabilidade tartárica após adição das soluções de CMC das marcas Enartis e Proenol. Estes resultados permitem concluir que o teste da congelação é mais severo que o teste do mini-contacto. No que concerne ao aumento de escala realizado ao ensaio laboratorial em que se adicionou a concentração máxima admitida de CMC, com a solução aquosa da Proenol ao vinho branco CMC 12, conclui-se que o ensaio industrial não comprovou os resultados do ensaio laboratorial respetivo.

Trabalho futuro

De forma a ser possível efetuar uma inferência estatística seria interessante aumentar a dimensão da amostra, através da ampliação do estudo a um número maior de amostras independentes, por adição de mais vinhos brancos, rosados e tintos.

REFERÊNCIAS

- Andrade, M. (2012). *Estabilização tartárica de vinhos tintos por combinação de nanofiltração e permuta catiónica*. Tese de Mestrado em Ciência e Tecnologia do Vinho, Universidade Católica Portuguesa.
- Arribas, M., and Polo, M. (Eds.). (2009). *Wine chemistry and biochemistry* (pp. 147–151). Springer.
- Batista, L., Monteiro, S., Loureiro, V., Teixeira, A., and Ferreira, R. (2010). Protein haze formation in wines revisited. The stabilising effect of organic acids. *Food Chemistry*, 122(4), 1067–1075.
- Benítez, J. (2003). Prediction of tartrate stability of sherry wines by a conductimetric system with rapid response. *Food Chemistry*, 81(3), 457–462.
- Benítez, J., Macías, V., López, R., Muñoz, M., and Rodríguez, L. (2004). Characterization, control and improvement of the cold treatment of Sherry wines. *Food Control*, 15(2), 111–116.
- Berg, H., and Keefer, R. (1958). Analytical determination of tartrate stability in wine. I. Potassium bitartrate. *American Journal of Enology and Viticulture*, 9(4), 180–193.
- Berovic, M., and Kosmerl, T. (2008). Monitoring of Potassium Hydrogen Tartrate Stabilization by Conductivity Measurement. *Acta chimica slovenica*, 55(3), 535–540.
- Biswal, D., and Singh, R. (2004). Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. *Carbohydrate Polymers*, 57(4), 379–387.
- Bosso, A., Salmaso, D., Faveri, E., Guaita, M., and Franceschi, D. (2010). The use of carboxymethylcellulose for the tartaric stabilization of white wines, in comparison with other oenological additives. *Vitis*, 49(2), 95–99.
- Bowyer, P., Gouty, C., Moine, V., Marsh, R., and Battaglione, T. (2010). CMC: a new potassium bitartrate stabilisation tool. *The Australian & New Zealand Grapegrower & Winemaker*, (558), 65-68.
- Caridi, A. (2006). Enological functions of parietal yeast mannoproteins. *Antonie van Leeuwenhoek*, 89(3), 417–422.
- Catani, R., and Alcarde, J. (1966). O pH de soluções de ácido acético, cítrico, oxálico e tartárico. *Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz*, 23, 145–163.
- Catarino, S., Garcia, A., and Sousa, R. (2008). Elementos contaminantes nos vinhos (a review). *Ciência e técnica vitivinícola*, 23(1), 3–19.

- Catarino, S., Soares, J., Garcia, A., and Sousa, R. (2004). Implicações da utilização de bentonites sobre a fracção mineral de vinhos: potássio, sódio, cálcio, alumínio e chumbo. Efeito do pH. *Ciência e técnica vitivinícola*, 19(1), 29–45.
- Cliff, M., King, M., and Schlosser, J. (2007). Anthocyanin, phenolic composition, colour measurement and sensory analysis of BC commercial red wines. *Food Research International*, 40(1), 92–100.
- Crachereau, J., Gabas, N., Blouin, J., Hébrard, B., and Maujean, A. (2001). Stabilisation tartrique des vins par la carboxyméthylcellulose (C.M.C.). *Bulletin de l'Organisation Internationale de la Vigne et du Vin*, 74, 151–159.
- Dallas, C., and Laureano, O. (2006). Effects of pH, sulphur dioxide, alcohol content, temperature and storage time on colour composition of a young Portuguese red table wine. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 65(4), 477–485.
- Delanoe, D., Maillard, C., and Maisondieu, D. (1997) *O Vinho da análise à elaboração*. (2nd ed.). Publicações Europa- América: Mem Martins.
- Dubourdiou, D., Serrano, M., and Vannier, A. (1988). Etude comparee des tests de stabilite proteique [dans les vins blancs]. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 22.
- Esteruelas, M., Poinaut, P., Sieczkowski, N., Manteau, S., Fort, M., Canals, J., and Zamora, F. (2009). Characterization of natural haze protein in sauvignon white wine. *Food Chemistry*, 113(1), 28–35.
- Ferreira, C. Machado, B.; Tavares, C. (2008). Especialização em Produção enológica [em linha]. Porto: Escola de Tecnologia e Gestão Industrial [citado em 20 Novembro de 2013]. Disponível em URL: <http://www.aesbuc.pt/twt/ETGI/MyFiles/MeusSites/Enologia/tintos.html>
- Feuillat, M. (2003). Yeast macromolecules: origin, composition, and enological interest. *American journal of enology and viticulture*, 54(3), 211–213.
- Garcia, A. (2005). Práticas enológicas internacionalmente reconhecidas. *Ciência e técnica vitivinícola*, 20(2), 105–130.
- Garcia, A., and Catarino, S. (1998). Os metais contaminantes dos vinhos. Origens da sua presença, teores, influência dos factores tecnológicos e definição de limites (Revisao bibliográfica crítica)". *Ciência e técnica vitivinícola*, 13(1), 49–70.
- Gayon, J., Peynaud, E., Gayon, P., and Sudraud, P. (1977). *Sciences et techniques du vin Tome 4: Clarification et stabilisation, matériels et installations* (pp. 255–258). Dunod.

- Gayon, P., Dubordieu, D., Donèche, B., and Lonvaud, A. (1998) *Traité D'oenologie 1. Microbiologie du vin Vinifications*. Dunod.
- Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., and Dubourdiu, D. (2000). *Handbook of Enology, Vol. 2: The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments*. (1st ed., pp. 180–183). John Wiley and Sons.
- Gerbaud, V. (1996). *Détermination de l'état de sursaturation et effet des polysaccharides sur la cristallisation du bitartrate de potassium dans les vins*. Master Thesis in Chemical Engineering, Institut national polytechnique de Toulouse.
- Gonçalves, F., Fernandes, C., Santos, P., and Pinho, M. (2003). Wine tartaric stabilization by electro dialysis and its assessment by the saturation temperature. *Journal of Food Engineering*, 59(2-3), 229–235.
- Greeff, A., Robillard, B., and Toit, W. (2012). Short- and long-term efficiency of carboxymethylcellulose (CMC) to prevent crystal formation in South African wine. *Food Additives and Contaminants Part a-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 29(9), 1374–1385.
- Infovini (2013). Conhecer: Como se faz o vinho [em linha]. Leça do Balio: Infovini. [citado em 20 de Novembro de 2013]. Disponível em URL: <http://www.infovini.com/pagina.php?codNode=18100>
- Ivanova, V., Dörnyei, Á., Márk, L., Vojnoski, B., Stafilov, T., Stefova, M., and Kilár, F. (2011). Polyphenolic content of Vranec wines produced by different vinification conditions. *Food Chemistry*, 124(1), 316–325.
- Lambri, M., Dordoni, R., Giribaldi, M., Violetta, M., and Giuffrida, M. (2011). Heat-unstable protein removal by different bentonite labels in white wines. *LWT-Food Science and Technology*, 46(2), 460–467.
- Lasanta, C., and Gómez, J. (2012). Tartrate stabilization of wines. *Trends in Food Science & Technology*, 28(1), 52–59.
- Li, H., Guo, A., and Wang, H. (2008). Mechanisms of oxidative browning of wine. *Food Chemistry*, 108(1), 1–13.
- Low, L. (2007). *Evaluation of Tartrate Stabilisation Technologies for Wine Industry*. PhD thesis in Chemical Engineering, University of Adelaide.
- Low, L., O'Neill, B., Ford, C., Godden, J., Gishen, M., and Colby, C. (2008). Economic evaluation of alternative technologies for tartrate stabilisation of wines. *International Journal of Food Science & Technology*, 43(7), 1202–1216.

- Marlherbe, D., and O'Kennedy, K. (2013). Comparing traditional cold stabilization, electrodialeses and carboxymethyl cellulose addition (CMC) for tartrate stabilization in terms of wine quality and cost. *Laffort South Africa*.
- McKinnon, A., and Scollary, G. (1997). Size fractionation of metals in wine using ultrafiltration. *Talanta*, 44(9), 1649–1658.
- Mira, H., Leite, P., Silva, J., and Garcia, A. (2004). Resinas permutadoras de iões para estabilização tartárica de vinhos. *Associação Portuguesa de Enologia*, 15–24.
- Moutounet, M., Pierre, B., Battle, J., and Escudier, J. (1999). Stabilisation tartrique. Détermination du degré d'instabilité des vins. Mesure de l'efficacité des inhibiteurs de cristallisation. *Vith International Oenologie Symposium*, 531–534.
- Narciso, D., Fernandes, C., Santos, P., Pinho, M. (2005). New method for the estimation of the potassium hydrogen tartrate saturation temperature of Port wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 56(3), 255–266.
- Nunes, M. (2011). *A electrodiálise na estabilidade tartárica dos vinhos. Comparação com o método clássico*. Tese de Mestrado em Viticultura e Enologia, Universidade Técnica de Lisboa.
- Palenzuela, B., Simonet, B., Rios, A., and Valcárcel, M. (2005). Determination of free and total sulphur dioxide in wine by use of an amalgamated piezoelectric sensor. *Analytica chimica acta*, 535(1-2), 65-72.
- Peynaud, E. (1993) *Conhecer e trabalhar o vinho*. Lisboa: Litexa Editora.
- Plaza, E., Muñoz, R., Roca, J., and Martínez, A. (1999). Color and phenolic compounds of a young red wine as discriminanting variables of its ageing status. *Food Research International*, 32(7), 503–507.
- Ribeiro, S. (2008). *Desacidificação biológica de mostos e vinhos com Schizosaccharomyces pombe*. Tese de Mestrado em Engenharia química, Universidade de Aveiro.
- Rodrigues, A., Silva, J., Lucas, C., and Laureano, O. (2012). Effect of commercial mannoproteins on wine colour and tannins stability. *Food Chemistry*, 131(3), 907–914.
- Rodrigues, A., Silva, J., Lucas, C., and Laureano, O. (2012). Influence of fining and tartaric stabilisation procedures on white wine mannoprotein content. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 33(1), 88–94.

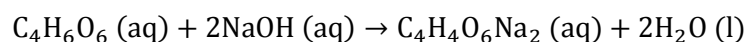
- Rugani, B., Rowe, I., Benedetto, G., and Benetto, E. (2013). A comprehensive review of carbon footprint analysis as an extended environmental indicator in the wine sector. *Journal of Cleaner Production*, 54, 61–77.
- Salaha, M., Kallithraka, S., Marmaras, I., Koussissi, E., and Tzourou, I. (2008). A natural alternative to sulphur dioxide for red wine production: Influence on colour, antioxidant activity and anthocyanin content. *Journal of Food Composition and Analysis*, 21(8), 660–666.
- Sánchez, J., Falcón, M., Garrido, J., Carballo, E., Dias, L., and Mejuto, X. (2008). Phenolic compounds and colour stability of Vinhão wines: Influence of wine-making protocol and fining agents. *Food Chemistry*, 106(1), 18–26.
- Santos, P., Gonçalves, F., and Pinho, M. (2002). Optimisation of the method for determination of the temperature of saturation in wines. *Analytica Chimica Acta*, 458(1), 257–261.
- Santos, P., Pereira, O., Gonçalves, F., Simões, J., and Pinho, M. (2000). Ensaio de Estabilização Tartárica em Vinhos Portugueses: Estudo comparativo da Electrodiálise e de um Método Tradicional. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, 15(2), 95–108.
- Sarudi, I., and Kelemen, J. (1998). Determination of sulphur and total sulphur dioxide in wines by an ICP-AES method. *Talanta*, 45(6), 1281–1284.
- Silva, J., and Laureano, O. (2003). Factores condicionantes dos processos de vinificação e conservação na cor de vinhos portugueses. *Congresso brasileiro de Viticultura e Enologia*, 10.
- Strathmann, H. (2010). Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination*, 264(3), 268–288.
- Streit, K. (2006). *Estudo da aplicação da técnica de eletrodiálise no tratamento de efluentes de curtume*. Tese de mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Vahl, K., Kahlert, H., Mühlen, L., Albrecht, A., Meyer, G., and Behnert, J. (2013). Determination of the titratable acidity and the pH of wine based on potentiometric flow injection analysis. *Talanta*, 134–139.
- Versari, A., Barbanti, D., Parpinello, G., and Galassi, S. (2002). Effect of refrigeration on the potassium bitartrate stability and composition of Italian wines. *Italian journal of food science*, 14(1), 45–52.

- Versari, A., Laghi, L., Thorngate, J., and Boulton, R. (2011). Prediction of colloidal stability in white wines using infrared spectroscopy. *Journal of Food Engineering*, 104(2), 239–245.
- Vigara, J., and Amores, R. (2010). *Química Enológica. AMV Ediciones y Mundi* (1st ed., pp. 307–324). Mundi-Prensa.
- Waters, E., Pellerin, P., and Brillouet, J. (1994). A *Saccharomyces* mannoprotein that protects wine from protein haze. *Carbohydrate Polymers*, 23(3), 185–191.
- Wucherpennig, K., Bott, E., and Schottler, P. (1985). Method of stabilizing must, still wines and sparkling wines with respect to precipitation. *US Patent 4,560,565*.
- Yang, F., Li, G., He, Y., Ren, F., and Wang, G. (2009). Synthesis, characterization, and applied properties of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. *Carbohydrate Polymers*, 78(1), 95–99.

Anexo A. Dedução das equações usadas na determinação da acidez total e acidez volátil

Acidez total

Como já foi referido, a acidez total (expressa em $\text{g}_{\text{ácido tartárico}}/\text{L}$) foi determinada com base numa titulação de todos os ácidos presentes no vinho, com uma solução de hidróxido de sódio. Pela reação de titulação:



Sabe-se que no ponto de equivalência:

$$n^\circ \text{ moles de ácido} = \frac{n^\circ \text{ moles de base}}{2} \Leftrightarrow C_{\text{ácido}} \times V_{\text{ácido}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{2} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow C_{\text{ácido}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{2 \times V_{\text{ácido}}}$$

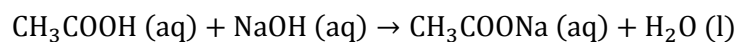
- $C_{\text{NaOH}} = 0,10 \text{ mol/L}$
- $V_{\text{ácido}} = \text{volume de vinho a titular} = 10,00 \text{ mL}$
- $M (\text{ácido tartárico}) = 150,09 \text{ g/mol}$

$$\Leftrightarrow A_{\text{total}} = \frac{0,10 \text{ mol/L} \times 150,09 \text{ g/mol} \times V_{\text{NaOH}}}{2 \times 10,00 \text{ mL}} \Leftrightarrow A_{\text{total}} \cong 0,75 \times V$$

onde, V é o volume de hidróxido de sódio gasto na titulação, em mL.

Acidez volátil

A acidez volátil, expressa em $\text{g}_{\text{ácido acético}}/\text{L}$, foi determinada com base numa titulação de todos os ácidos voláteis presentes no vinho, com uma solução de hidróxido de sódio. Pela reação de titulação:



Sabe-se que no ponto de equivalência:

$$n^\circ \text{ moles de ácido} = n^\circ \text{ moles de base} \Leftrightarrow C_{\text{ácido}} \times V_{\text{ácido}} = C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow C_{\text{ácido}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{ácido}}}$$

- $C_{\text{NaOH}} = 0,10 \text{ mol/L}$
- $V_{\text{ácido}} = \text{volume de vinho a titular} = 10,00 \text{ mL}$
- $M (\text{ácido acético}) = 60,04 \text{ g/mol}$

$$\Leftrightarrow C_{\text{ácido}} = A_V = \frac{0,10 \text{ mol/L} \times 60,04 \text{ g/mol} \times V_{\text{NaOH}}}{10,00 \text{ mL}} \Leftrightarrow A_V \cong 0,60 \times V$$

Onde, V é o volume de hidróxido de sódio gasto na titulação, em mL.

Como parte do volume da solução de hidróxido de sódio foi gasto na titulação do anidrido sulfuroso, a equação usada no cálculo da acidez volátil tem mais dois termos, que correspondem ao anidrido sulfuroso na forma livre e combinada, respetivamente.

$$A_V = 0,6 \times (V_{\text{NaOH}} \times F_c - V_1 \times F_{c_1} - 0,5 \times V_2 \times F_{c_1})$$

onde, V_{NaOH} é o volume da solução de hidróxido de sódio 0,10 M gasto na titulação, em mL; F_c é o fator de correção da solução de hidróxido de sódio 0,10 M; V_1 é o volume da solução de iodo 0,050 M gasto na titulação do anidrido sulfuroso livre, em mL; F_{c_1} é o fator de correção da solução de iodo 0,050 M; e V_2 é o volume da solução de iodo 0,050 M gasto na titulação do anidrido sulfuroso combinado, em mL.

Anexo B. Fichas técnicas das soluções comerciais de CMC testadas

i. Ficha técnica da solução de CMC da marca Enartis

Estabilizante tartárico a base de goma de celulose

Composição:

Solução de E466 - carboximetilcelulose (5%), E220 - anidrido sulfuroso (0,3%), água desmineralizada até completar 100%.

Características gerais:

Aspecto: solução límpida, incolor, com odor a anidrido sulfuroso

CELLOGUM L é uma solução aquosa à base de carboximetilcelulose sódica, com baixa viscosidade e elevado grau de substituição, específica para aplicação em enologia e conforme o Codex Enológico Internacional.

Utilizada na preparação dos vinhos, inibe a formação e crescimento dos cristais de bitartarato de potássio e previne, assim, o aparecimento de precipitados em garrafa.

CELLOGUM L tem uma eficácia duradoura (3 – 4 anos) e permite reduzir, e em alguns casos eliminar completamente, o uso de tratamentos estabilizantes de tipo físico como o tratamento pelo frio e a electrodiálise, com uma evidente redução no custo energético e dos tempos de laboração.

A forma líquida permite um uso simples e imediato da carboximetilcelulose (CMC), tornando possível, assim, a sua utilização em adegas que não disponham de água quente, e evitando a preparação longa e trabalhosa do produto em pó.

A carboximetilcelulose (CMC) usada no CELLOGUM L não apresenta qualquer impacto negativo sobre a qualidade sensorial do vinho, não é alergénica e não deriva de organismos geneticamente modificados.

Aplicações:

Estabilização tartárica de vinhos tranquilos e de vinhos espumantes

Doses:

100 - 200 mL/hL (dose máxima legal na UE)

Instruções de utilização:

Adição do produto ao vinho:

1. Calcular a quantidade de CELLOGUM L necessária para o volume de vinho a tratar.
2. Diluir o CELLOGUM L numa porção de vinho de cerca de duas vezes o seu volume.
3. Agitar intensamente, e uma vez que o produto esteja completamente homogéneo,
4. Adicionar o volume de vinho tratado com o CELLOGUM L ao restante volume, através de um tubo de Venturi ou de uma bomba doseadora. De seguida, remontar o volume total para obter uma perfeita distribuição do produto.

ATENÇÃO: uma homogeneização incorrecta do produto no vinho poderá causar problemas de filtração.

Momento de adição e modalidades de tratamento:

Vinhos espumantes:

Na tiragem:

CELLOGUM L deve ser utilizado no vinho base já clarificado e pronto para a tiragem.

CELLOGUM L deve ser adicionado pelo menos um dia (idealmente uma semana) antes dos restantes adjuvantes de colagem.

O uso de CELLOGUM L na tiragem não traz problemas de clarificação durante a remouage.

No dégorgeement:

O CELLOGUM L deve ser adicionado ao licor de expedição, assegurando-se que seja bem homogeneizado com os outros componentes do licor.

Vinhos brancos tranquilos:

O CELLOGUM L deve ser utilizado já no vinho clarificado, perfeitamente límpido, estável sob o ponto de vista proteico e pronto a ser engarrafado. A CMC reage fortemente com as proteínas e complexos proteicos, em particular com a lisozima, provocando turvação e formação de um precipitado. Antes de utilizar CELLOGUM L, é importante assegurar que o vinho:

- Esteja estável sob o ponto de vista proteico;
- Não contenha resíduos de proteínas clarificantes;
- Não contenha lisozima;
- Não seja tratado posteriormente com lisozima.

O CELLOGUM L deve ser adicionado ao vinho pelo menos 24 – 48 horas antes do engarrafamento. Um período de tempo mais curto entre a adição de CELLOGUM L e o início do engarrafamento poderá causar uma redução da filtrabilidade ou a colmatação do filtro. É recomendável avaliar o índice de filtrabilidade antes de se proceder ao engarrafamento.

ATENÇÃO: não utilizar filtração tangencial para a filtração de vinhos tratados com CELLOGUM L.

Vinhos tintos e rosados tranquilos:

CELLOGUM L deve ser adicionado pelo menos 48 horas – preferencialmente uma semana – antes do engarrafamento, em vinho previamente clarificado, isento de matéria corante instável, perfeitamente límpido e pronto para o engarrafamento. Um período de tempo mais curto entre a adição de CELLOGUM L e o início do engarrafamento poderá causar uma redução da filtrabilidade ou a colmatação dos filtros. É recomendável avaliar o índice de filtrabilidade antes de se proceder ao engarrafamento.

Devido à afinidade de carga, o CMC reage com a matéria corante instável, fazendo-a precipitar. Aconselha-se, portanto, especialmente nos vinhos jovens, efectuar um tratamento estabilizante (clarificação ou passagem pelo frio) e ensaio laboratorial, antes de adicionar o CELLOGUM L. Não se exclui o risco de posterior precipitação e turvação, favorecidas particularmente pela exposição do vinho a baixas temperaturas.

ATENÇÃO: não utilizar filtração tangencial para a filtração de vinhos tratados com CELLOGUM L.

Para todas as aplicações acima descritas, a fim de definir a dose correcta de aplicação de CELLOGUM L, aconselha-se efectuar ensaios prévios de laboratório com doses crescentes de produto e avaliar o grau de estabilidade do vinho (teste do frio, condutividade eléctrica, etc.).

Não foram verificadas interações negativas entre o CELLOGUM L e outros coadjuvantes enológicos como o ácido metatartárico, taninos e goma-arábica.

Embalagem e armazenamento

Embalagem: 25 Kg – 200 Kg - 1000 Kg

Embalagem fechada: Armazenar o produto ao abrigo da luz, num local seco, fresco e arejado. Embalagem aberta: Feche a embalagem com cuidado e conserve-a como indicado anteriormente.

Produto aprovado para ser utilizado em enologia de acordo com:

Regulamento CE nº 479/2008

Regulamento CE nº 606/2009

O produto está de acordo com as seguintes especificações:

Codex Oenologique International

Directiva 2008/84/CE

ii. Ficha técnica da solução de CMC da marca Proenol

Características/ Propriedades:

- CRISTAB GC® é uma goma de celulose. As gomas de celulose são naturais e extraídas da celulose da madeira. A madeira utilizada é proveniente de florestas de crescimento sustentado.
- CRISTAB GC® assegura a estabilização tartárica em vinhos gaseificados e tranquilos. Foi seleccionada devido à sua eficácia na estabilização de vinhos tendo em conta as precipitações de bitartrato de potássio e tartarato de cálcio, assim como pela sua neutralidade organoléptica.
- CRISTAB GC® apresenta características altamente específicas, (grau de substituição, grau de polimerização e viscosidade) tornando-a particularmente bem adaptada e eficaz para assegurar a estabilidade tartárica dos vinhos.
- CRISTAB GC® mantém a eficácia ao longo do tempo: testes realizados em vinhos efervescentes mostraram que após 4 anos da adição de CRISTAB GC® a estabilização tartárica dos vinhos ainda é assegurada.
- CRISTAB GC® está disponível em pó ou na forma de um líquido claro e viscoso, com uma concentração de 50 g/L.
- CRISTAB GC® actua tanto na formação de cristais (nucleação) como no potencial crescimento de micro-cristais que estão presentes no vinho.

Legislação:

A União Europeia autoriza a adição de gomas de celulose para assegurar a estabilização tartárica “apenas com vinhos e com todas as categorias de vinho efervescente ou semi-efervescente” (regulamento nº606/209). Dose máxima legal autorizada: 10 g/hL (100mg/L).

Dose de aplicação:

Dose em pó: 10 g/hL (100 mg/L)

Dose Líquido: 200 mL/hL (2 mL/L)

Modo de utilização:

Preparação da Solução:

- Dissolva CRISTAB GC® em água quente (a uma temperatura entre os 40º-50ºC).
- Misture a água com uma hélice ou agitador.
- Polvilhe CRISTAB GC® na água agitando sempre, a solução obtida é altamente emulsionada: é recomendável que a solução seja preparada no dia anterior ao tratamento para permitir que as bolhas de ar desapareçam.
- Dependendo do método de agitação, faça uma solução de 50g/L (1kg em 20L de água) ou 25g/L (1kg em 40L de água).

Instruções para utilização:

- Dilua a solução obtida, ou o CRISTAB GC® líquido, com vinho para facilitar a aplicação.

Em vinhos efervescentes:

- No engarrafamento: adicione CRISTAB GC® à mistura.
- No dégorgeмент adicione CRISTAB GC® à mistura de vinho/açúcar (licor de expedição). Assegure que a mistura esta bem homogeneizada antes de a utilizar.

Em vinhos tranquilos:

CRISTAB GC® pode ser introduzido antes da filtração, não é colmatante. Incorpore em todo o vinho com uma bomba doseadora ou uma DOSACOL.

O I&D avaliou a estabilização tartárica dos vinhos e os resultados obtidos estão representados no quadro da figura 1, com 4 zonas de estabilização.

A figura 1 mostra que o vinho utilizado durante os ensaios era instável (curva a preto) e que um tratamento de 10g/hL com CRISTAB GC® estabilizou o vinho em relação às precipitações tartáricas (curva a verde).

Os testes preliminares permitem:

- Determinar a dose ideal (teste de estabilidade após o tratamento: 6 dias a -5°C).
- Avaliar as interações da goma de celulose com as cores do vinho tinto e rosé.
- Assegurar que o tratamento é suficientemente eficaz em vinhos altamente instáveis, realizando um teste de estabilidade (armazenar a -5°C durante 6 dias).

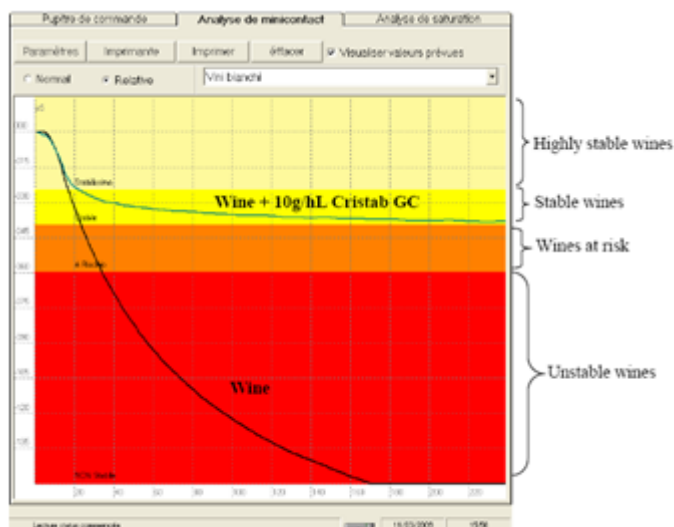


Figura 1: Eficácia do CRISTAB GC® em relação à estabilização tartárica.

CRISTAB GC® é utilizado em vinhos previamente estabilizados, com atenção às casses de proteínas. Tal como o ácido metatartárico o CRISTAB GC® reage com a lisozima.

Embalagem:

- Embalagem em Pó: 1Kg
- Embalagem em Pó: 5Kg
- Embalagem Líquida: 5L
- Embalagem Líquida: 20L
- Embalagem Líquida: 1000L

Qualidade, Segurança-Ambiente:

Rastreabilidade: O número de lote em todas as embalagens de CRISTAB GC® permite que o produto seja rastreado (origem do produto) e controlado (do produtor ao consumidor).

Segurança-Ambiente:

- A manipulação de CRISTAB GC® não representa qualquer perigo ao consumidor.
- CRISTAB GC® em solução líquida é estabilizado com SO₂.
- Não contém Organismos Geneticamente Modificados, não foi produzido a partir dos mesmos e não inclui substâncias com origem nos referidos organismos.
- Não tratado por radiação ionizante.
- O CRISTAB GC® em pó não contém as substâncias alérgicas referidas na Directiva 2007/68/CE. O CRISTAB GC® líquido contém sulfitos $\geq 10\text{mg/kg}$.

- Está conforme os Regulamentos CE 479/2008 e 606/2009.
- Está conforme o Codex Enológico Internacional, versão em vigor.

Armazenamento

Embalagem selada de origem: Ao abrigo da luz, num local seco e isento de odores. Proteger das baixas temperaturas (produto em solução líquida).
Embalagem aberta: utilizar rapidamente.

iii. Ficha técnica da solução de CMC da marca Vienol

- Composição química

- Carboximethyl cellulose em solução aquosa a 5%.

E/número – E-466

- Características organoléticas

- Aspeto: líquido

- Cor: incolor

- Aroma: inodoro

- Características físico-químicas

- Densidade (a 20°C): 1,00

- pH: 6,00

- Lote: indicado na embalagem

- **Validade: 3 meses, conservado em lugar fresco**

- Aplicações

Aplicações diversas na indústria alimentar (estabilizante).

Anexo C. Valores obtidos durante a avaliação da estabilidade tartárica, no teste do mini-contacto.

Valores da condutividade inicial (C_i) e da condutividade final (C_f) obtidos durante a avaliação da estabilidade tartárica, pelo teste do mini-contacto, em todos os ensaios efetuados. A variação de condutividade corresponde à diferença entre a condutividade inicial e a condutividade final ($\Delta C = C_i - C_f$). Foram realizados ensaios duplicados.

Tabela A.12. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos, do ensaio-padrão do Vinho Verde CM 12.

t, dias	C_i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta C}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
2	1903,4	1756,9	146,5	140,3 ± 8,8
2	1902,7	1768,7	134,0	
40	1901,4	1752,7	148,7	151,4 ± 3,8
40	1889,5	1735,4	154,1	
63	1883,6	1725,3	158,3	156,5 ± 2,6
63	1882,2	1727,6	154,6	

Tabela A.13. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do ensaio industrial do vinho Branco CM 12, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da Proenol.

t, dias	C_i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta C}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
2	1916,9	1886,5	30,4	31,3 ± 1,2
2	1901,0	1868,9	32,1	
40	1917,3	1864,7	52,6	53,8 ± 1,6
40	1913,2	1858,3	54,9	
63	1912,2	1851,3	60,9	62,7 ± 2,5
63	1913,1	1848,6	64,5	

Tabela A.14. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do vinho Branco CM 12, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da Enartis.

t, dias	C_i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta C}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
2	1917,7	1893,5	24,2	25,7 ± 2,1
2	1915,1	1887,9	27,2	
4	1920,8	1892,5	28,3	26,7 ± 2,3
4	1920,8	1895,8	25,0	
6	1917,5	1889,2	28,3	27,8 ± 0,8
6	1916,9	1889,7	27,2	
11	1918,7	1890,0	28,7	28,1 ± 0,8
11	1919,7	1892,2	27,5	
40	1922,1	1886,3	35,8	35,9 ± 0,2
40	1924,5	1888,4	36,1	
63	1951,6	1912,3	39,3	40,1 ± 1,1
63	1947,0	1906,2	40,8	

Tabela A.15. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do vinho Branco CM 12, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da Proenol.

t, dias	C _i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C _f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta\text{C}}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
2	1912,8	1888,8	24,0	24,3 ± 0,4
2	1911,2	1886,6	24,6	
4	1917,4	1891,3	26,1	25,4 ± 1,1
4	1914,0	1889,4	24,6	
6	1916,1	1890,5	25,6	26,1 ± 0,6
6	1918,1	1891,6	26,5	
11	1920,6	1891,9	28,7	27,6 ± 1,6
11	1918,2	1891,7	26,5	
40	1917,0	1890,8	26,2	26,7 ± 0,7
40	1918,2	1891,0	27,2	
63	1954,9	1920,9	34,0	32,2 ± 2,5
63	1935,3	1904,9	30,4	

Tabela A.16. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do vinho Verde CM 12, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da Vienol.

t, dias	C _i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C _f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta\text{C}}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
2	1903,8	1864,2	39,6	41,8 ± 3,0
2	1904,4	1860,5	43,9	
4	1908,5	1859,8	48,7	47,6 ± 1,6
4	1904,8	1858,4	46,4	
6	1908,0	1860,9	47,1	47,9 ± 1,1
6	1907,2	1858,6	48,6	
11	1907,5	1859,3	48,2	49,0 ± 1,1
11	1905,7	1856,0	49,7	
40	1910,5	1846,0	64,5	67,5 ± 4,2
40	1923,2	1852,7	70,5	
63	1916,6	1817,6	99,0	101,2 ± 3,0
63	1933,4	1830,1	103,3	

Tabela A.17. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos, do ensaio-padrão do Vinho Rosé CM 12.

t, dias	C _i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C _f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta\text{C}}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
2	1858,7	1648,6	210,1	207,6 ± 3,6
2	1863,2	1658,2	205,0	
40	1849,5	1629,2	220,3	227,8 ± 3,7
40	1858,7	1633,2	225,5	
63	1844,9	1607,4	237,5	234,5 ± 4,3
63	1844,1	1612,7	231,4	

Tabela A.18. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do vinho Rosé CM 12, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da marca Enartis.

t, dias	C_i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta C}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
2	1892,6	1846,0	46,6	49,9 ± 4,7
2	1888,2	1834,9	53,3	
4	1879,3	1832,0	47,3	50,5 ± 4,5
4	1882,8	1829,1	53,7	
6	1890,4	1839,6	50,8	52,1 ± 1,8
6	1881,9	1828,5	53,4	
11	1883,2	1828,0	55,2	53,2 ± 2,8
11	1874,6	1823,4	51,2	
40	1877,9	1817,8	60,1	59,0 ± 1,6
40	1882,3	1824,5	57,8	
63	1879,6	1817,1	62,5	64,3 ± 2,5
63	1881,6	1815,6	66,0	

Tabela A.19. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do vinho Rosé CM 12, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da marca Proenol.

t, dias	C_i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta C}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
2	1894,7	1847,4	47,3	49,6 ± 3,2
2	1893,5	1841,7	51,8	
4	1889,3	1842,4	46,9	48,9 ± 2,8
4	1887,6	1836,7	50,9	
6	1878,8	1827,8	51,0	53,7 ± 3,7
6	1884,2	1827,9	56,3	
11	1889,1	1835,9	53,2	54,4 ± 1,7
11	1887,5	1831,9	55,6	
40	1875,3	1820,0	55,3	57,2 ± 2,7
40	1881,3	1822,2	59,1	
63	1880,6	1820,6	60,0	57,3 ± 3,9
63	1877,0	1822,5	54,5	

Tabela A.20. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do vinho Rosé CM 12, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da marca Vienol.

t, dias	C _i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C _f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta\text{C}}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
2	1886,5	1833,7	52,8	51,1 ± 2,4
2	1878,3	1828,9	49,4	
4	1876,8	1823,3	53,5	57,2 ± 5,2
4	1879,8	1818,9	60,9	
6	1874,7	1809,2	65,5	61,8 ± 5,3
6	1881,5	1823,5	58,0	
11	1875,6	1815,0	60,6	64,4 ± 5,4
11	1883,3	1815,0	68,3	
40	1880,1	1806,1	74,0	75,3 ± 1,8
40	1877,4	1800,9	76,5	
63	1862,4	1739,5	122,9	122,0 ± 1,3
63	1868,6	1747,6	121,0	

Tabela A.21. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos, do ensaio-padrão do Vinho tinto Bairrada 11.

t, dias	C _i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C _f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta\text{C}}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
2	1752,0	1708,2	43,8	44,5 ± 1,0
2	1748,2	1703,0	45,2	
40	1750,2	1706,4	43,8	45,3 ± 1,1
40	1749,2	1703,9	45,3	
63	1749,6	1702,8	46,8	47,6 ± 1,1
63	1752,8	1704,5	48,3	

Tabela A.22. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do vinho Tinto Bairrada 11, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da marca Enartis.

t, dias	C _i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C _f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta\text{C}}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
2	1781,0	1749,2	31,8	32,7 ± 1,3
2	1783,5	1749,9	33,6	
4	1784,4	1750,3	34,1	34,2 ± 0,1
4	1781,3	1747,0	34,3	
6	1785,2	1749,3	35,9	34,9 ± 1,5
6	1786,2	1752,4	33,8	
11	1779,9	1744,9	35,0	35,7 ± 1,0
11	1788,1	1751,7	36,4	
40	1780,0	1742,9	37,1	36,8 ± 0,4
40	1776,3	1739,8	36,5	
63	1789,4	1749,6	39,8	40,5 ± 1,0
63	1789,6	1748,4	41,2	

Tabela A.23. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do vinho Tinto Bairrada 11, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da marca Proenol.

t, dias	C _i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C _f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta\text{C}}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
2	1785,5	1748,1	37,4	35,9 ± 2,2
2	1780,3	1746,0	34,3	
4	1788,6	1751,1	37,5	37,4 ± 0,2
4	1781,0	1743,8	37,2	
6	1787,0	1747,7	39,3	38,4 ± 1,3
6	1782,2	1744,7	37,5	
11	1789,3	1748,1	41,2	40,2 ± 1,4
11	1785,4	1746,2	39,2	
40	1782,1	1741,2	40,9	41,6 ± 1,0
40	1787,3	1745,0	42,3	
63	1787,5	1745,1	42,4	42,6 ± 0,3
63	1788,6	1745,8	42,8	

Tabela A.24. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do vinho Tinto Bairrada 11, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da marca Vienol.

t _c , dias	C _i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C _f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta\text{C}}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
2	1781,1	1740,5	40,6	41,7 ± 1,6
2	1782,1	1739,3	42,8	
4	1784,4	1742,2	42,2	40,7 ± 2,2
4	1780,1	1741,0	39,1	
6	1784,3	1743,8	40,5	42,0 ± 2,1
6	1780,3	1736,8	43,5	
11	1782,5	1739,9	42,6	44,3 ± 2,5
11	1883,3	1837,2	46,1	
40	1780,9	1737,3	43,6	45,0 ± 2,0
40	1785,6	1739,2	46,4	
63	1781,0	1735,1	45,9	46,7 ± 1,1
63	1802,3	1754,9	47,4	

Tabela A.25. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos, do ensaio-padrão do Vinho Tinto Douro 12.

t, dias	C _i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C _f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta\text{C}}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
2	2050,0	1987,7	62,3	61,7 ± 0,9
2	2045,6	1984,6	61,0	
40	2038,8	1983,3	55,5	54,9 ± 0,8
40	2036,5	1982,2	54,3	
63	2032,7	1983,1	49,6	48,4 ± 1,7
63	2026,4	1979,2	47,2	

Tabela A.26. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do vinho Tinto Douro 12, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da marca Enartis.

t, dias	C_i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta C}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
2	2094,0	2040,4	53,6	55,3 ± 2,4
2	2097,4	2040,4	57,0	
4	2100,4	2048,2	52,2	52,8 ± 0,8
4	2100,3	2046,9	53,4	
6	2094,2	2040,4	53,8	52,8 ± 1,4
6	2095,7	2043,9	51,8	
11	2098,0	2045,0	53,0	51,3 ± 2,3
11	2097,2	2047,5	49,7	
40	2110,2	2065,2	45,0	46,4 ± 1,9
40	2112,3	2064,6	47,7	
63	2115,1	2070,9	44,2	44,1 ± 0,1
63	2114,8	2070,8	44,0	

Tabela A.27. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do vinho Tinto Douro 12, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da marca Proenol.

t, dias	C_i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta C}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
2	2097,0	2041,9	55,1	52,9 ± 3,0
2	2093,6	2042,8	50,8	
4	2097,1	2044,4	52,7	50,4 ± 3,3
4	2095,3	2047,2	48,1	
6	2099,4	2050,6	48,8	48,3 ± 0,8
6	2095,7	2048,0	47,7	
11	2093,3	2047,8	45,5	47,3 ± 2,5
11	2095,2	2046,2	49,0	
40	2112,5	2065,4	47,1	46,8 ± 0,4
40	2113,6	2067,0	46,6	
63	2108,8	2068,3	40,5	43,2 ± 3,8
63	2110,0	2064,1	45,9	

Tabela A.28. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes tempos de contacto, do vinho Tinto Douro 12, estabilizado com a solução de carboximetilcelulose da marca Vienol.

t, dias	C_i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta C}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
2	2089,5	2045,0	44,5	46,1 ± 2,3
2	2089,8	2042,1	47,7	
4	2089,9	2043,0	46,9	47,8 ± 1,2
4	2090,0	2041,4	48,6	
6	2081,8	2037,8	44,0	46,3 ± 3,2
6	2084,3	2035,8	48,5	
11	2086,4	2038,4	48,0	47,1 ± 1,3
11	2086,7	2040,5	46,2	
40	2090,2	2044,2	46,0	46,8 ± 1,2
40	2093,5	2045,8	47,7	
63	2088,9	2045,7	43,2	45,2 ± 2,8
63	2096,0	2048,8	47,2	

Os valores contidos nas tabelas seguintes foram obtidos após três dias de contacto do vinho com as soluções de carboximetilcelulose.

Tabela A.29. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes concentrações de CMC da marca Enartis, do vinho Branco CM 12.

[CMC], mg/L	C_i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta C}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
50	1915,3	1879,2	36,1	34,9 ± 1,7
50	1931,8	1898,1	33,7	
75	1909	1880,4	28,6	29,7 ± 1,5
75	1915,2	1884,5	30,7	
100	1910,7	1883,8	26,9	26,4 ± 0,7
100	1918,6	1892,7	25,9	

Tabela A.30. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes concentrações de CMC da marca Proenol, do vinho Branco CM 12.

[CMC], mg/L	C_i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta C}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
50	1912,4	1884,7	27,7	29,1 ± 1,9
50	1921,3	1890,9	30,4	
75	1915,9	1890,7	25,2	24,8 ± 0,6
75	1922,8	1898,5	24,3	
100	1918,1	1894,8	23,3	24,0 ± 1,0
100	1930,2	1905,5	24,7	

Tabela A.31. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes concentrações de CMC da marca Vienol, do vinho Branco CM 12.

[CMC], mg/L	C_i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta C}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
50	1918,5	1839,9	78,6	73,0 ± 7,9
50	1912,4	1845	67,4	
75	1921,3	1855,7	65,6	62,7 ± 4,0
75	1919,1	1859,2	59,9	
100	1923,3	1881,1	42,2	44,1 ± 2,7
100	1917,8	1871,8	46,0	

Tabela A.32. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes concentrações de CMC da marca Enartis, do vinho Rosé CM 12.

[CMC], mg/L	C_i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta C}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
50	1863,8	1804,3	59,5	58,0 ± 2,1
50	1856,4	1799,9	56,5	
75	1863,6	1811,4	52,2	51,3 ± 1,3
75	1866,3	1815,9	50,4	
100	1865,5	1819,5	46,0	47,6 ± 2,2
100	1862,2	1813,1	49,1	

Tabela A.33. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes concentrações de CMC da marca Proenol, do vinho Rosé CM 12.

[CMC], mg/L	C_i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta C}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
50	1872,6	1817,8	54,8	55,4 ± 0,9
50	1857,3	1801,2	56,1	
75	1862,9	1807,2	55,7	53,8 ± 2,8
75	1863,3	1811,5	51,8	
100	1861,4	1812,6	48,8	47,2 ± 2,3
100	1866,1	1820,5	45,6	

Tabela A.34. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes concentrações de CMC da marca Vienol, do vinho Rosé CM 12.

[CMC], mg/L	C_i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta C}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
50	1851,3	1753,8	97,5	94,6 ± 4,1
50	1852,9	1761,2	91,7	
75	1863,1	1788,3	74,8	74,7 ± 0,1
75	1857,9	1783,3	74,6	
100	1858,4	1799,8	58,6	61,0 ± 3,3
100	1850,5	1787,2	63,3	

Tabela A.35. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes concentrações de CMC da marca Enartis, do vinho Tinto Bairrada 11.

[CMC], mg/L	C_i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta C}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
50	1777	1736,7	40,3	40,7 ± 0,6
50	1778,7	1737,6	41,1	
75	1779,4	1741,4	38,0	37,7 ± 0,5
75	1784,4	1747,1	37,3	
100	1782,3	1747,2	35,1	35,4 ± 0,4
100	1781,5	1745,8	35,7	

Tabela A.36. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes concentrações de CMC da marca Proenol, do vinho Tinto Bairrada 11.

[CMC], mg/L	C_i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta C}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
50	1780,5	1740,3	40,2	39,8 ± 0,6
50	1782,4	1743,1	39,3	
75	1781,7	1744,1	37,6	38,4 ± 1,1
75	1785,5	1746,4	39,1	
100	1783,7	1748,6	35,1	36,6 ± 2,1
100	1784,3	1746,3	38,0	

Tabela A.37. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes concentrações de CMC da marca Vienol, do vinho Tinto Bairrada 11.

[CMC], mg/L	C_i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta C}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
50	1774,9	1733,8	41,1	42,5 ± 2,0
50	1776	1732,1	43,9	
75	1775,5	1734,6	40,9	40,0 ± 1,3
75	1776,7	1737,7	39,0	
100	1779,9	1741,3	38,6	37,9 ± 1,0
100	1778,2	1741	37,2	

Tabela A.38. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes concentrações de CMC da marca Enartis, do vinho Tinto Douro 12.

[CMC], mg/L	C_i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta C}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
50	2125,0	2064,6	60,4	59,3 ± 1,6
50	2120,0	2061,9	58,1	
75	2118,3	2064,2	54,1	55,7 ± 2,2
75	2117,5	2060,3	57,2	
100	2114,7	2062,4	52,3	50,6 ± 2,5
100	2125,4	2076,6	48,8	

Tabela A.39. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes concentrações de CMC da marca Proenol, do vinho Tinto Douro 12.

[CMC], mg/L	C_i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta C}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
50	2116,8	2060,6	56,2	55,0 ± 1,8
50	2114,1	2060,4	53,7	
75	2123,1	2069,9	53,2	50,8 ± 3,3
75	2121,5	2073,0	48,5	
100	2122,3	2074,0	48,3	47,1 ± 1,7
100	2116,6	2070,7	45,9	

Tabela A.40. Condutividade inicial, condutividade final, variação da condutividade, respetiva média e desvio padrão, para diferentes concentrações de CMC da marca Vienol, do vinho Tinto Douro 12.

[CMC], mg/L	C_i ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	ΔC ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$\overline{\Delta C}$ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
50	2108,6	2059,7	48,9	47,4 ± 2,2
50	2110,5	2064,7	45,8	
75	2112,9	2069,3	43,6	44,9 ± 1,8
75	2114,4	2068,2	46,2	
100	2116,4	2074,4	42,0	43,2 ± 1,7
100	2114,3	2069,9	44,4	