



**INSTITUTO POLITÉCNICO DE
BEJA**



Escola Superior Agrária

Mestrado em Engenharia Alimentar

**Estudo da aplicação de carboximetilcelulose em vinhos
brancos e rosados**

Ana Isabel Saruga Paulino

Beja

2013

INSTITUTO POLITÉCNICO DE BEJA

Escola Superior Agrária

Mestrado em Engenharia Alimentar

**Estudo da aplicação de carboximetilcelulose em vinhos
brancos e rosados**

**Dissertação de mestrado apresentada na Escola Superior Agrária do Instituto
Politécnico de Beja**

Elaborado por:

Ana Isabel Saruga Paulino

Orientado por:

Mestre Anabela Reis Pacheco de Amaral

Beja

2013

Resumo

Este trabalho teve como foco principal o controlo da instabilidade do vinho no que diz respeito aos sais de ácido tartárico. Comparou-se o método tradicional e mais utilizado, onde se mantém o vinho a baixas temperaturas para que se formem os cristais de hidrogeno tartarato de potássio, mas ainda assim, temperaturas superiores ao ponto de congelação do vinho, com um método mais recente, a aplicação de carboximetilcelulose, onde se aplica um produto ao vinho que provoca a sua estabilização. O estudo foi realizado numa adega que tinha interesse em verificar se a aplicação de carboximetilcelulose afetaria a composição e os perfis organoléticos dos vinhos. A estabilidade tartárica é avaliada por um teste de condutividade, numa empresa em parceria e os vinhos foram provados por um painel de nove elementos treinados.

Comparando os resultados obtidos para as duas modalidades pode-se observar que a aplicação de carboximetilcelulose não provoca efeitos negativos nos parâmetros analíticos analisados.

A nível sensorial pode-se concluir que o tratamento por aplicação de carboximetilcelulose não apresenta diferenças muito notórias em relação ao tratamento clássico por frio, visto que para o painel de prova ambos os vinhos apresentaram resultados semelhantes.

Palavras-chave: Vinho, Estabilização tartárica, Carboximetilcelulose, Estabilização pelo frio

Abstract

This work focused primarily instability wine with regard to salts of tartaric acid. Compared to the traditional and most widely used, where the wine is kept at low temperatures so that crystals are formed potassium hydrogen but yet at temperatures above the freezing point of wine, in a more recent application carboxymethylcellulose , where the product is applied to a wine which causes its stabilization. The study was conducted in a cellar that had interest in verifying the application of carboxymethylcellulose affect organoleptic aspects of wine. The tartaric stability is evaluated by a conductivity test, a company in partnership

Comparing the results obtained for the two modes can be seen that the application of carboxymethylcellulose not cause significant effects on analytical parameters analyzed.

The sensory level can conclude that treatment by CMC did not show significant differences compared to the classical treatment by cold, whereas for the panel test, both wines showed similar results.

Keywords: wine , tartaric stabilization , carboxymethylcellulose , cold stabilization

Índice

| | |
|---|-----|
| Resumo | i |
| Abstract | ii |
| Índice | iii |
| Índice de figuras..... | v |
| Índice de tabelas..... | vi |
| Índice de Gráficos | vii |
| Introdução | 8 |
| 1. Revisão bibliográfica | 10 |
| 1.1. Vinho e a sua composição..... | 10 |
| 1.1.1. Hidratos de Carbono | 10 |
| 1.1.2. Ácidos orgânicos..... | 10 |
| 1.1.3. Constituição azotada | 11 |
| 1.2. Ácido tartárico em vinhos | 14 |
| 1.2.1. Fatores que influenciam a cristalização..... | 16 |
| 1.3. Estabilização tartárica | 18 |
| 1.3.1. Estabilização pelo frio | 19 |
| 1.3.2. Electrodialise | 25 |
| 1.3.3. Resina de troca iónica | 28 |
| 1.3.4. Ácido metatartárico..... | 30 |
| 1.3.5. Manoproteínas | 32 |
| 1.3.6. Carboximetilcelulose | 33 |
| 2. Parte experimental | 36 |
| 2.1. Material | 36 |
| 2.1.1. Caracterização dos vinhos | 36 |

| | | |
|--------|---|----|
| 2.1.2. | Equipamento de estabilização pelo frio | 37 |
| 2.1.3. | Carboximetilcelulose..... | 40 |
| 2.2. | Métodos | 42 |
| 2.2.1. | Análises físico-químicas | 42 |
| 2.2.2. | Testes de estabilidade..... | 45 |
| 2.2.3. | Análise sensorial | 49 |
| 2.2.4. | Descrição dos procedimentos aplicados aos vinhos..... | 53 |
| 2.3. | Resultados e discussão..... | 56 |
| 2.3.1. | Análises efectuadas aos vinhos antes e após a aplicação dos tratamentos | 56 |
| 2.3.2. | Testes de estabilidade..... | 58 |
| 2.3.3. | Análise sensorial | 63 |
| 2.3.4. | Avaliação da estabilidade ao longo do tempo | 69 |
| 2.4. | Comparação de custos entre os diferentes tratamentos | 71 |
| 2.4.1. | Custos da estabilização pelo frio | 71 |
| 2.4.2. | Custos da estabilização pela adição de CMC..... | 73 |
| | Conclusão | 74 |
| | Bibliografia..... | 75 |
| | Apêndice I | 79 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Forma do ácido tartárico | 14 |
| Figura 2 - Representação esquemática do equipamento de estabilização pelo frio (Ribéreau-Gayon <i>et al</i> , 2006). | 21 |
| Figura 3 – Representação esquemática de um sistema de estabilização rápida por contacto (Rbéreau-Gayon <i>et al</i> , 2006). | 23 |
| Figura 4 - Equipamento de estabilização rápida por contacto (Depomak, s/d) | 24 |
| Figura 5 - Esquema de um empilhamento de electrodiálise e detalhe de uma membrana. (Cameira dos Santos <i>et al</i> , 2000). | 27 |
| Figura 6 - Estrutura química da carboximetilcelulose (<i>Codex Oenologique International</i> , 2011) | 34 |
| Figura 7 - Representação esquemática do equipamento de estabilização (Ribéreau-Gayon, 2006) | 38 |
| Figura 8a) e 8b) - Unidade móvel de estabilização | 39 |
| Figura 9 - Equipamento para método reflectométrico (Merck, 2013) | 44 |
| Figura 10 - Teste mini-contacto (Enartis, 2011). | 48 |
| Figura 11a - 11b - Sala de prova da adega (Ana Paulino, 2012). | 49 |
| Figura 12 - Diagrama representativo dos tratamentos aplicados ao vinho rosado | 54 |
| Figura 13 - Diagrama representativo dos tratamentos aplicados ao vinho branco <i>Viognier</i> | 54 |
| Figura 14 - Diagrama representativo dos tratamentos aplicados ao vinho branco Lenda de Dona Maria. | 55 |
| Figura 15- Estabilidade do vinho branco <i>Viognier</i> | 59 |
| Figura 16 - Estabilidade do vinho rosado | 60 |
| Figura 17 - Estabilidade do vinho branco <i>Lenda de Dona Maria</i> | 61 |

Índice de tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1- Principais constituintes do vinho | 13 |
| Tabela 2 - Eficácia do ácido metatartárico (adaptado de Flanzy, 2002). | 31 |
| Tabela 3 - Caracterizações dos vinhos em estudo | 37 |
| Tabela 4- Características da carboximetilcelulose | 41 |
| Tabela 5 - Ficha de prova para vinho rosado | 51 |
| Tabela 6 - Ficha de prova para vinhos brancos | 52 |
| Tabela 7 - Resultados das análises efectuadas ao vinho rosado | 56 |
| Tabela 8 - Resultados das análises efectuadas ao vinho branco <i>Lenda de Dona Maria</i> | 57 |
| Tabela 9 - Resultados das análises efectuadas ao vinho branco <i>Viognier</i> | 57 |
| Tabela 10 - Resultados dos testes de estabilidade efectuados ao vinho branco <i>Viognier</i> | 58 |
| Tabela 11 - Resultados dos testes de estabilidade efectuados ao vinho rosado | 59 |
| Tabela 12 - Resultados dos testes de estabilidade efectuados ao vinho branco <i>Lenda de Dona Maria</i> | 61 |
| Tabela 13 - Valores de médias para a análise sensorial de vinhos brancos | 63 |
| Tabela 14 - Valores de médias para a análise sensorial de vinhos brancos | 65 |
| Tabela 15 - Valores de médias para a análise sensorial de vinho rosado | 67 |
| Tabela 16 - Quantidade de vinhos a estabilizar | 71 |
| Tabela 17 - Preço unitário da energia eléctrica, água e consumíveis na estabilização pelo frio | 72 |
| Tabela 18 - Custos dos consumíveis utilizados na estabilização pelo frio | 73 |
| Tabela 19 - Custo da estabilização pela adição de CMC | 73 |

Índice de Gráficos

| | |
|--|----|
| Gráfico 1 - Resultados obtidos pela análise sensorial ao vinho branco <i>Lenda de Dona Maria</i> | 64 |
| Gráfico 2 - Resultados obtidos pela análise sensorial ao vinho branco <i>Viognier</i> | 66 |
| Gráfico 3 - Resultados obtidos pela análise sensorial ao vinho rosado <i>Dona Maria</i> | 68 |
| Gráfico 4 - Eficácia de CMC após um mês | 69 |
| Gráfico 5 - Eficácia de CMC após seis meses | 70 |
| Gráfico 6 - Gráfico para eliminação de aberrantes da amostra AL | 79 |
| Gráfico 7 - Gráfico para eliminação de aberrantes da amostra BL | 79 |
| Gráfico 8 - Gráfico para eliminação de aberrantes da amostra CL | 80 |
| Gráfico 9 - Gráfico para eliminação de aberrantes da amostra DL | 80 |
| Gráfico 10 - Gráfico para eliminação de aberrantes da amostra AR | 81 |
| Gráfico 11 - Gráfico para eliminação de aberrantes da amostra BR | 81 |
| Gráfico 12 - Gráfico para eliminação de aberrantes da amostra CR | 82 |
| Gráfico 13 - Gráfico para eliminação de aberrantes da amostra DR | 82 |
| Gráfico 14 - Gráfico para eliminação de aberrantes da amostra AV | 83 |
| Gráfico 15 - Gráfico para eliminação de aberrantes da amostra BV | 83 |
| Gráfico 16 - Gráfico para eliminação de aberrantes da amostra CV | 84 |
| Gráfico 17 - Gráfico para eliminação de aberrantes da amostra DV | 84 |

Introdução

Devido à exigência dos consumidores foi necessário, desde há muito tempo, que se encontrassem técnicas para apresentar no mercado um vinho límpido e sem precipitações, desde o engarrafamento até à altura de consumo.

Desde tempos mais remotos que os processos físicos têm sido utilizados primordialmente, mas, também os processos químicos, têm tido uma utilização importante, de modo a estabilizar o vinho e prevenir precipitações de carácter microbiológico e químico, quaisquer que sejam as condições ambientais a que o vinho estará sujeito.

O uso de temperaturas baixas como modo de prevenir o aparecimento de precipitações na garrafa, é também uma alternativa utilizada há muitos anos. No entanto, estes conhecimentos eram empíricos, não se sabendo ao certo que tipo de reações poderiam provocar e a razão dos seus efeitos.

Estes tratamentos físicos são, por norma, melhor aceites que qualquer tratamento químico, visto que não provocam, teoricamente, alterações organolépticas indesejadas ao vinho. Na realidade, ambos podem provocar alterações ao vinho, mas em geral, os tratamentos químicos são mais rápidos, eficazes e menos dispendiosos.

No caso das precipitações tartáricas, a estabilização pelo frio, é o tratamento mais utilizado, mas no entanto, existem outros métodos mais recentes no mercado. Tratamentos baseados em separar os iões presentes no vinho com base na sua carga eléctrica, tal como a electrodiálise e as resinas de trocas iónicas. E outros tratamentos químicos, que é o caso da aplicação de carboximetilcelulose. Estas técnicas, apesar demais controversas e não serem permitidas em todos os países, se forem executadas com precisão não provocam efeitos indesejados ao vinho e são mais eficazes que o tratamento clássico por frio.

A técnica a ser utilizada terá sempre de passar por uma decisão do produtor, tendo em conta o tipo de vinho a tratar, o nível de turvação e os gastos que cada método acarreta.

Os principais objectivos deste trabalho são estudar os efeitos que a adição de carboximetilcelulose pode causar na adição a vinhos brancos e rosados, para além de se avaliar os efeitos na estabilidade também se determinou quais os efeitos na composição dos vinhos e no perfil organoléptico. Avaliou-se também os custos deste tratamento em comparação com o método mais tradicional de estabilização pelo frio.

Este trabalho apresenta-se em três partes. Na primeira parte do trabalho apresenta-se o tema do trabalho (estudo da aplicação de carboximetilcelulose em vinhos brancos e rosados) numa pesquisa bibliográfica que se inicia com a explicação sobre a composição do vinho e posteriormente explica-se os diferentes tipos estabilização tartárica. Na segunda parte do trabalho são apresentados os ensaios realizados e na terceira parte apresentam-se os resultados obtidos e as conclusões que se podem retirar.

1. Revisão bibliográfica

1.1. Vinho e a sua composição

Segundo a Organização Internacional da Vinha e do Vinho (O.I.V), o vinho é a bebida resultante exclusivamente da fermentação alcoólica parcial ou total de uvas frescas, esmagadas ou não, ou de mosto de uvas. O teor alcoólico real não deve ser inferior a 8,5% em volume (Garzón, 2011).

O vinho apresenta uma mistura complexa de muitas espécies químicas originárias na sua maioria das uvas e algumas produzidas pelas leveduras durante a fermentação. Os principais componentes do vinho são água, álcoois, poliálcoois, ácidos orgânicos, compostos fenólicos, proteínas e outras substâncias nitrogenadas, polissacarídeos, açúcares, minerais e vitaminas (Garzón, 2011).

1.1.1. Hidratos de Carbono

Dos açúcares existentes no vinho, a glucose e a fructose são as hexoses mais importantes, e a arabinose e xilose são as pentoses em maior abundância. No caso dos vinhos secos existe uma quantidade de açúcar residual que não é metabolizado, cerca de 1 a 2 g/L. Em enologia, as expressões “açúcares redutores” e “açúcares fermentescíveis” são comuns, associadas a açúcares com função aldeído ou cetona (Correia, 2011).

1.1.2. Ácidos orgânicos

No mosto, os ácidos orgânicos em maior percentagem são o tartárico e o málico, já os ácidos succínico e cítrico são os ácidos presentes em menor quantidade. Os ácidos orgânicos representam o principal contributo para a composição, estabilidade e qualidades organolépticas dos vinhos. No vinho é necessário fazer a distinção dos

ácidos que estão presentes vindos directamente das uvas, como é o caso dos ácidos tartárico, málico e cítrico, dos ácidos que são oriundos nos processos fermentativo, como o ácido succínico, láctico e acético (Correia, 2011).

No vinho, o ácido tartárico é o que se encontra em maior concentração, de 2 a 6 g/L, sendo um parâmetro crítico para o controlo de estabilização do vinho. O ácido málico e o ácido cítrico encontram-se em concentrações de 1-6,5 g/L e de 0,5-1 g/L, respectivamente. O ácido succínico e o ácido láctico rondam os 0,5 g/L no vinho (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006).

O ácido acético é o ácido orgânico de cadeia alifática mais importante, estando presente em concentrações de 0,1 a 0,4 g/L. É um subproduto das leveduras da fermentação alcoólica e das bactérias lácticas e acéticas (Correia, 2011).

Para controlar o processo de maturação das uvas podem ser estudados o teor de ácido tartárico e de ácido málico que estas possuem. A análise do teor de ácidos orgânicos permite controlar a acidez nas diferentes fases de produção de vinho. Além disso, têm grande importância na detecção de alterações no vinho, devido à modificação do conteúdo ácido. (Correia, 2011).

1.1.3. Constituição azotada

Na vinificação, na conservação ou estabilização dos vinhos, os constituintes azotados das uvas são de grande importância. Quantitativamente, o seu valor pode chegar aos 15-20% de extracto seco (Correia, 2011).

A fração inorgânica encontrada é na forma de catião amónio (NH₄⁺) e a fração orgânica engloba os aminoácidos, oligopeptídeos, polipeptídeos, proteínas, amidas, aminas biogénicas, ácidos nucleicos, açúcares aaminados e pirazinas (Correia, 2011).

Os aminoácidos, são uma fonte importante de azoto em mostos e vinhos e a sua concentração livre varia entre 1 e 4 g/L, sendo que aqueles que se encontram em maior quantidade no vinho são a alanina, a serina, a arginina e a prolina, e também o ácido glutâmico e a sua forma de amida, a glutamina. A asparagina e a glutamina representam a família das amidas (Correia, 2011).

As aminas biogénicas são de origem bacteriana, por descarboxilação dos aminoácidos, e são particularmente controladas devido aos efeitos nocivos para a saúde humana, não podendo exceder os 10 mg/L de vinho (Correia, 2011).

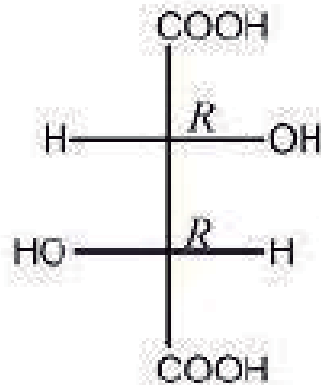
A tabela 1 resume os principais constituintes do vinho (Garzón, 2011).

Tabela 1- Principais constituintes do vinho

| Constituinte | Concentração (g/l) |
|------------------------------|---------------------------|
| Água | 750 – 900 |
| Etanol | 72 – 120 |
| Glicerol | 6,0 – 10 |
| Ácidos Orgânicos | |
| Tartárico | 1,5 – 4,0 |
| Cítrico | 0 – 0,5 |
| Láctico | 0,1 – 3,0 |
| Acético | 0 – 0,5 |
| Sais minerais | |
| • Catiões | |
| Potássio | 0,5 – 1,5 |
| Cálcio | 0,08 – 0,14 |
| Sódio | 0,007 – 0,06 |
| Magnésio | 0,05 – 0,2 |
| • Aniões | |
| Sulfato | 0,1 – 0,4 |
| Fosfato | 0,07 – 0,7 |
| Matérias Nitrogenadas | |
| Aminoácidos | 0,2 – 2,0 |
| Péptidos | 0,07 – 0,7 |
| Proteínas | 0,02 – 0,04 |
| Polissacarídeos | 0,2 – 0,7 |
| Polifenóis | |
| Antocianas | 0,2 – 0,5 |
| Taninos | 1,0 – 3,0 |
| Aromas | |
| Alcoois superiores | 0,15 – 0,5 |
| Ésteres | 0 – 0,03 |
| Acetaldeído | 0,01 – 0,1 |

1.2. Ácido tartárico em vinhos

O ácido tartárico é um ácido isómero L(+) (fig. 1), pouco difundido na natureza sendo que a videira é uma das poucas plantas produtoras deste ácido, por isso, é o ácido específico do vinho (Garzón, 2011).



Ácido (+)-tartárico

Figura 1 - Forma do ácido tartárico

O ácido tartárico, $C_4H_6O_6$ é um ácido não volátil e sem odor que, sendo um ácido característico das uvas que se encontra no mosto em concentrações relativamente elevadas, cerca de 2 e 6 g/L (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006; Flanzy C., *et al*, 2002), podendo variar conforme a região, casta, tipos de solo e práticas culturais.

O ácido tartárico precipita principalmente sob a forma de dois sais principalmente, o hidrogeno tartarato de potássio, que é pouco solúvel. A constante de solubilidade (K_{sp}) do hidrogeno tartarato de potássio é de $3,8 \times 10^{-4}$ a $18^\circ C$. O tartarato neutro de cálcio que não é solúvel, tem uma constante de solubilidade de $7,7 \times 10^{-7}$ a $25^\circ C$ (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006). Dependendo do pH, pode prevalecer uma ou outra forma do ácido tartárico sendo que a pH superior há predominância do tartarato de cálcio.

O bitartarato de potássio é produzido após a fase de pintor com a passagem do potássio do solo para o bago. O mosto está sobressaturado de ácido tartárico e durante a transformação do mosto em vinho, dá-se a fermentação alcoólica produzindo-se etanol,

que diminui a solubilidade do hidrogenotartarato de potássio, principal sal do ácido tartárico presente no meio. Deste modo, o vinho encontra-se sobressaturado em hidrogenotartarato de potássio, o que facilita a ocorrência de precipitados deste sal (Cameira dos Santos, *et al*, 2000; Ribéreau-Gayon *et al*, 1988; Flanzly C., *et al*, 1998; Lin Lin Low, 2007 *in* Nunes 2011).

Tem uma zona de meta-estabilidade muito grande, ou seja necessita de alguma energia para passar a outro estado, sendo deste modo, difícil prever a ocorrência de precipitações (Maujean *et al*, 1985 *in* Nunes 2011).

A quantidade de hidrogenotartarato de potássio é máxima a pH 3,7, sendo por consequência, a este valor de pH que a precipitação é maior.

A precipitação do hidrogenotartarato de potássio na garrafa, apesar de natural e inócua, é considerada, pelo consumidor, como indesejável sendo necessário remover estes precipitados para que não passe, para o consumidor, uma má imagem do vinho.

A precipitação é precedida de formação de cristais. A cristalização pode ocorrer de duas maneiras distintas: pode ser **primária** se existir uma supersaturação do vinho em KHT sendo espontânea e lenta, visto que a quantidade de núcleos onde se dá a absorção de íões de KHT é reduzida (Jackson R., 2008 *in* Nunes 2011). Pode ser **secundária** quando há introdução de cristais ao vinho, de modo a aumentar o grau de supersaturação e para eliminar o tempo necessário à formação primária de cristais, porque deste modo, aumenta-se também a superfície de absorção. A saturação do KHT pode ser calculada a partir de:

$$S = \frac{PC}{K_{sp}}$$

Onde:

S é a saturação de KHT;

PC é o produto de concentração do ião potássio;

K_{sp} é produto de solubilidade de KHT numa solução com o mesmo teor alcoólico do vinho em consideração.

Se o resultado de S for positivo, então o vinho encontra-se supersaturado.

Segundo Rhein e Neradt (1979), se $S > 3$ há condições para cristalização espontânea. Em condições de temperaturas baixas, há formação de cristais, que ocorre em duas fases, sendo que inicialmente se dá a fase de nucleação onde se formam os cristais, quando a concentração de KHT é elevada (Nunes, 2011).

1.2.1. Fatores que influenciam a cristalização

O fenómeno de cristalização está dependente de variados factores, tais como a temperatura, o teor alcoólico, pH, a agitação, metais, a presença de coloides protectores e a presença ou ausência de núcleos de cristalização, (Cameira dos Santos P., *et al*, 2000; Zoecklein *et al*, 1995 *in* Nunes, 2011) ou seja, se ainda é necessário uma nucleação primária ou se esta fase já foi ultrapassada.

A formação de complexos com o ácido tartárico é muito importante, visto que estes podem impedir a sua precipitação. Os cristais de bitartarato de potássio com carga positiva são atraídos para os coloides com carga negativa (Jackson R., 2008).

A presença de coloides protectores, tais como polifenóis e polissacáridos inibe a migração dos iões de KHT para os núcleos, porque estes se ligam as faces dos cristais impedindo o seu crescimento (Flanzy, 2002). Esta ligação à superfície dos cristais modifica a sua aparência, passando de uma forma típica para uma forma oval (Rodriguez-Clemente *et al*, 1989 *in* Nunes, 2011).

Nos vinhos tintos, os pigmentos vermelhos podem formar ligações com o ácido tartárico e, à medida que as reacções de polimerização vão ocorrendo, vai diminuindo a concentração destes colóides, o que libertará espaço para se juntarem mais núcleos de KHT e provocar uma precipitação retardada (Zoecklein B., *et al*, 1995 *in* Nunes, 2011). Tal, sucede, também com os taninos, especialmente em vinhos tintos. Apesar de serem necessárias grandes quantidades de polifenóis para influenciarem a precipitação tartárica pode-se afirmar que a cristalização e, conseqüente, precipitação se dá mais rapidamente em vinhos brancos que em tintos.

Pectinas e glucanas produzidas pela *B.Cinerea* podem inibir a precipitação tartárica, visto que absorvem os cristais, diminuindo assim a velocidade de crescimento dos mesmos, e atrasando a precipitação. (Zoecklein B., *et al*, 1995 *in* Nunes, 2011).

A agitação é usada frequentemente para induzir a cristalização, pois quanto maior for a agitação mais rapidamente se dá a cristalização. A temperatura mais baixas a segunda etapa do crescimento dos cristais dá-se a taxas mais elevadas. A precipitação é mais elevada nos primeiros 12 dias, visto que a partir desta altura, os níveis de saturação de KHT também diminuem (Zoecklein B., *et al*, 1995 *in* Nunes, 2011).

Metais, tal como o magnésio e o cálcio, sulfatos podem formar complexos com o ácido tartarico livre e os iões de potássio afectando assim, a formação e precipitação de KHT (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006)

Nos vinhos brancos pode haver ligação dos iões de bitartarato com proteínas, tal como nos vinhos tintos pode existir ligações dos taninos com os iões de bitartarato e impedir a formação de KHT (Nunes, 2011)

Por estes factores que influenciam a precipitação tartárica é, portanto, recomendável que o vinho seja clarificado por colagem ou seja filtrado antes de se proceder aos tratamentos para estabilização tartárica do vinho (Nunes, 2011).

1.3. Estabilização tartárica

Interessa primeiro dar uma definição do termo “estabilização”. Estabilizar um vinho, não é fixá-lo no estado em que se encontra, bloquear a sua evolução; é evitar apenas os acidentes, as alterações da conservação. Não se trata de impedir um vinho de envelhecer, mas sim de lhe dar uma cor e uma limpidez estáveis com o tempo, aquilo a que se chama uma boa manutenção. Tem que se tornar o vinho indiferente às condições limites de conservação, no que respeita ao arejamento, à exposição à luz, às temperaturas baixas ou elevadas. É precisamente quando está estabilizado que a sua evolução gustativa é mais normal e mais favorável (Peynaud, 1993).

Apesar da problemática relativa à estabilização tartárica dos vinhos ser bem conhecida pelos enólogos, é sempre difícil orientar-se perante as interpretações dos testes de estabilidade, que fornecem por vezes respostas analíticas discordantes, e perante as performances dos aditivos e tratamentos tecnológicos que não são sempre reprodutíveis. Isto faz com que o problema seja mais do nunca atual na área técnica (Comuzzo *et al*, 2010).

Antes de serem colocados no mercado, os vinhos devem ser estabilizados. A obtenção da estabilidade tartárica é um problema específico do sector do vinho devido à riqueza da uva em ácido tartárico; em condições enológicas, os sais deste ácido orgânico, nomeadamente o hidrogenotartarato de potássio, são susceptíveis de cristalizar em função das circunstâncias físico-químicas e termodinâmicas (Montounet, 2010).

Os enólogos têm a sua disposição duas vias para eleger uma técnica de estabilização (Flanzy, 2002):

- As técnicas químicas, que utilizam essencialmente aditivos do tipo colóides-protetores, cujo princípio é inibirem a cristalização de um meio em estado de saturação.
- As técnicas físicas, que são em geral métodos de eliminação.

Há vários tipos de tratamentos que são utilizados para estabilização tartárica de vinhos. Quanto à estabilização pelo frio, existem dois tipos de tratamentos. O primeiro, e mais tradicional, utiliza uma estabilização lenta, enquanto o mais recente utiliza por contacto, uma estabilização rápida, com adição de cristais de bitartarato de potássio (Muller-

Spath, 1979 *in* Nunes, 2011)), Esta estabilização rápida por contacto pode ainda variar entre o processo estático e dinâmico (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006).

Outras técnicas para estabilizar o vinho além da estabilização por frio, é a electrodiálise, adição de ácido metatartárico, adição de manoprotéinas, carboximetilcelulose, resinas de trocas iónicas, filtração, entre outras (Nunes, 2011).

1.3.1. Estabilização pelo frio

A estabilização por frio, é a operação mais comum em adega, para estabilização tartárica do vinho. Esta operação consiste em arrefecer o vinho a temperaturas perto do ponto de congelação do vinho, entre os -4°C e 2°C (Boulton *et al.*, 1996), através de um permutador de calor, para induzir a precipitação dos tartaratos de potássio e cálcio. Além destas precipitações, ainda ajuda a estabilizar o vinho em relação a substâncias coloidais presentes no vinho, matéria corante, complexos férricos, como fenóis em vinhos tintos e proteínas em vinhos brancos (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006).

Perin (1977) determinou a temperatura necessária para existir precipitação do bitartarato de potássio com base na fórmula:

$$Temperatura(^{\circ}C) = \left(-\frac{\% \text{ álcool}}{2}\right) - 1$$

Estas temperaturas baixas não têm efeito no tratamento de microrganismos, apesar do seu crescimento ser mais demorado, visto que quando a temperatura volta a subir, os microrganismos ficam de novo activos (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006).

A estabilização por frio pode ter algumas desvantagens visto que é um processo longo, com elevados custos energéticos e elevados custos ao nível de material necessário para implementar este sistema, visto ser necessário adquirir um permutador de calor e cubas isotérmicas preparadas para refrigeração. Além disso os cristais que ficam nos depósitos podem também ter custos ambientais. (Lin Lin Low, 2007 *in* Nunes 2011).

Existem vários processos de estabilização tartárica a frio, entre eles:

- Estabilização lenta, sem adição de cristais
- Estabilização rápida por contacto e adição de cristais
- Estabilização rápida dinâmica

1.3.1.1. Estabilização lenta

Neste tipo de processo o vinho é arrefecido até uma temperatura próxima do seu ponto de congelação, sensivelmente -4°C durante vários dias. Existem empresas que aproveitam o tempo frio do inverno para iniciar este processo, apesar que um frio provocado intencionalmente por um permutador de calor é o melhor processo. O tempo necessário a que o vinho precisa de estar a baixas temperaturas depende do tipo de vinho que se vai tratar. Para vinhos tintos, visto a precipitação ser mais lenta pela ação dos colóides protetores, o tempo necessário é superior que para vinhos brancos (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006).

Variações de temperatura durante o processo podem, também, influenciar a precipitação de cristais de bitartarato de potássio, porque baixa a taxa de nucleação destes cristais. Este processo provoca o aparecimento de grandes cristais de bitartarato de potássio, que são fáceis de remover por filtração a frio (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006). Este último passo deve ser feito a baixas temperaturas para evitar que os cristais de bitartarato de potássio se redissolvam. É de notar que a baixas temperaturas há o perigo de oxigenação do vinho, visto que os gases se dissolvem mais rapidamente nestas temperaturas (Ribéreau- Gayon *et al*, 2006). Esta técnica tem evoluído para uma técnica de pseudo-contacto, visto que se adicionam pequenas quantidades de sais de bitatarato de potássio com agitação, para diminuir o tempo a que o vinho está sujeito a estas baixas temperaturas (Flanzy, 2002).

A figura 2 representa esquematicamente o equipamento de estabilização tartárica pelo frio, a estabilização lenta sem adição de cristais.

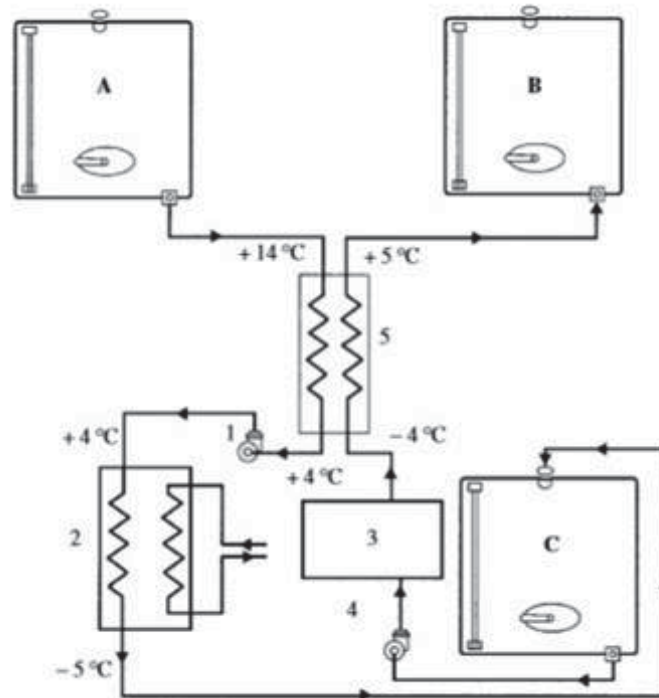


Figura 2 - Representação esquemática do equipamento de estabilização pelo frio (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006).

Legenda:

A – Vinho sem tratamento (14°C)

B – Vinho estabilizado (5°C)

C – Vinho durante o processo de estabilização (-5°)

1 – Bomba para o vinho não tratado

2 - Tratamento de vinho a -5 ° C (sistema de refrigeração e permutador de calor)

3 – Filtração no final da estabilização

4 – Bomba para o vinho a ser filtrado

5 - Permutador de calor para pré-arrefecimento de vinho

1.3.1.2. Estabilização rápida por contacto

Esta técnica tem a grande vantagem de reduzir o tempo a que o vinho está arrefecido para 4 horas, sendo que pode ser menos no caso dos vinhos brancos. Além disso, tem também a vantagem que a temperatura a que tem de estar o vinho ser relativamente mais elevada que no método da estabilização longa, visto que neste método o vinho pode estar a sensivelmente 0°C, podendo até chegar aos 5°C para vinhos tintos. Este aumento da temperatura minimiza o consumo de energia e a acumulação de gelo nas cubas (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006).

Nesta técnica, é necessário uma adição de cristais de bitartarato de potássio na ordem dos 4g/L (Flanzy, 2002) e com tamanho de partículas de 40 micrometros, com agitação para facilitar a agregação destes cristais (Rhein O. e Neradt F., 1979 *in* Nunes 2011).

Estes cristais adicionados eliminam a fase de nucleação, acelerando assim todo o processo. Esta precipitação rápida faz com que apareçam cristais de tamanho pequeno que são mais difíceis de eliminar que os cristais formados na estabilização longa. No final do processo é fulcral uma filtração, para impedir que os cristais se redissolvam. Este passo deve ser realizado à mesma temperatura que o tratamento, e tal como no método de estabilização longa, existe o perigo de oxidações visto estar-se a trabalhar a temperaturas baixas e os gases se dissolverem mais rapidamente nestas temperaturas (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006). A figura 3 mostra esquematicamente o funcionamento do equipamento de estabilização pelo frio.

O processo de estabilização por contacto é um sistema muito flexível. É possível executar dois ou três ciclos por dia, com volumes de 50 a 100 hectolitros em cada lote. Esta tecnologia é aconselhável para pequenas e médias empresas. O ponto fraco deste sistema é em termos económicos, uma vez que a utilização destes cristais tem custos elevados, mas este problema pode ser minimizado visto que pode haver uma reutilização destes cristais até cinco a oito vezes (Dharmadhikari M., 2002 *in* Nunes 2011).

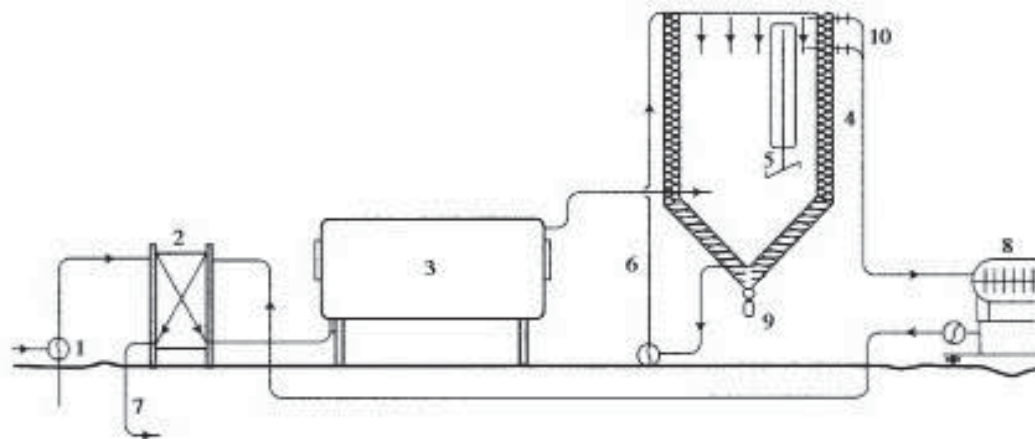


Figura 3 – Representação esquemática de um sistema de estabilização rápida por contacto (Rbéreau-Gayon *et al.*, 2006).

Legenda:

- 1 – Entrada de vinho a ser tratado
- 2 – Permutador de calor
- 3 - Sistema de refrigeração
- 4 – Isolamento
- 5 – Agitador mecânico
- 6 – Circuito de reciclagem
- 7 – Saída de vinho tratado
- 8 – Filtros terra

O equipamento representado na figura 4, mostra o equipamento de estabilização rápida por contacto.



Figura 4 - Equipamento de estabilização rápida por contacto (Depomak, s/d)

Legenda:

- 1 – Permutador de calor
- 2 – Sistema de refrigeração
- 3 – Circuito de reciclagem
- 4 – Filtros de terras

1.3.1.3. Estabilização rápida e dinâmica

Este método, ideal para quantidades muito grandes de vinho a tratar, permite a entrada em contínuo do vinho não estabilizado, que passa num permutador de calor e é arrefecido para, de seguida, ser enviado para um depósito, o cristalizador, onde se vão formar os cristais de bitartarato de potássio. Neste cristalizador tem de existir constante agitação, que é fornecida pela turbulência da entrada do vinho no cristalizador, mantendo assim os cristais em suspensão (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006).

O funcionamento dá-se em modo “batch” de recirculação com um controlo da temperatura de saturação à saída (Flanzy, 2002).

Neste tipo de processos o tempo que os cristais estão em contacto com o vinho, ou seja, o tempo de estabilização é definido pela taxa de passagem do vinho em relação ao volume do cristalizador (Nunes, 2011).

1.3.2. Electrodiálise

A electrodiálise é um processo que permite separar iões e catiões de moléculas neutras, conforme a sua carga eléctrica, através de membranas de permeabilidade selectiva, através da passagem de um campo eléctrico (Biau e Siodlak, 1997; Moutounet *et al*, 1997; Escudier *et al.*, 1998; Ribéreau-Gayon *et al*, 1988 *in* Nunes, 2011).

Existem no entanto limitações á sua utilização no sector vinícola, nomeadamente no que diz respeito à falta de membranas específicas para os vinhos e também pelo facto de se ter de eliminar um valor fixo de potássio (Pereira, 2008).

A electrodiálise encontra grande aplicação no que diz respeito à estabilização tartárica de vinhos, uma vez que permite remover iões de hidrogenotartarato (HT⁻) e potássio (K⁺) do vinho. Também permite a remoção de iões cálcio, o que possibilita a estabilização do vinho relativamente ao tartarato de cálcio (Garzón, 2011).

Difere de processos como a osmose inversa e a nanofiltração visto que estes separam por tamanho de partículas (Bazinet L., *et al*, 1998 *in* Nunes, 2011).

As membranas são de dois tipos diferentes: catiónicas, que são permeáveis apenas aos catiões, K^+ , Ca^{2+} e Na^+ e aniónicas que são permeáveis apenas aos aniões, HT^- . As membranas catiónicas são formadas por polímeros de estireno divinil-benzeno com grupos funcionais de ácido sulfónico, e as membranas aniónicas são formadas por polímeros de estireno divinil-benzeno com grupos quaternários de amónia ou por um polímero de amónia quaternária e divinil-benzeno (*Codex Oenologique International*, 2011). Estes pares de membranas aniónicas e catiónicas, estão separadas entre elas por compartimentos por onde passa uma solução aquosa, constituindo uma célula de electrodiálise (Brun J.P., 1989 *in* Nunes, 2011).

A selectividade das membranas faz com que os iões fiquem retidos quando em contacto com membranas não selectivas à carga desse mesmo ião. O sistema é sujeito a uma carga eléctrica, na ordem de 1 V/cm para que as partículas com carga positiva migrem em direcção ao cátodo e fiquem retidas no concentrado, visto que atravessam a membrana catiónica mas não a aniónica. O mesmo se passa para os aniões no sentido inverso. A concentração dos iões vai aumentar num compartimento, concentrado, e diminuir no compartimento seguinte, diluído (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006).

O catião K^+ é o que migra mais facilmente, enquanto o Na^+ e Ca^{2+} são menos móveis e de mais difícil migração. Entre os aniões, o hidrogenotartarato é o que tem maior facilidade em migrar (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006).

A estabilização é conseguida, gradual e continuamente, à medida que o vinho circula pela pilha de membranas enquanto se dá a remoção do hidrogenotartarato de potássio em excesso, como se pode verificar na figura 5. A camada de vinho que passa por entre cada membrana é muito fina (0,3 a 2 mm) e uniforme. Diferentes tipos de pares de membranas têm diferentes capacidades para eliminar diferentes tipos de iões, sendo possível, melhorar a eliminação de potássio escolhendo o par ideal de membranas, e com influência mínima noutras características do vinho (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006).

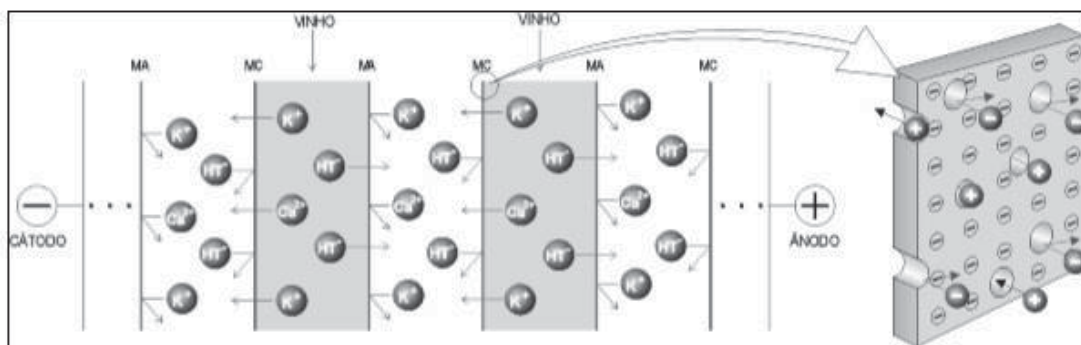


Figura 5 - Esquema de um empilhamento de electrodialise e detalhe de uma membrana. (Cameira dos Santos *et al*, 2000).

MA - membrana aniónica,

MC membrana catiónica,

HT⁻ - ião bitartarato

Estas membranas devem cumprir diversos requisitos impostos pelo código de boas práticas enológicas, entre eles (*Codex Oenologique International*, 2011):

- Serem feitas a partir de materiais autorizadas para entrar em contacto com produtos alimentares;
- Não pode passar nenhuma substância para o vinho que modifique a sua qualidade ou ponha em perigo a saúde humana;
- Não podem formar novos compostos que não existiam no vinho antes do tratamento.

A electrodialise apresenta algumas vantagens em relação a métodos tradicionais de estabilização tartárica, tais como o facto de não influenciar organolepticamente o vinho, a remoção de bitartarato de potássio é feita até ao ponto pretendido, não existindo remoção em excesso, os requisitos energéticos são baixos, facilidade de operação, não usa aditivos, é efectuada à temperatura ambiente minimizando assim os riscos de oxidações, e o efluente liquido permite a recuperações dos sais de tartarato (Cameira dos Santos *et al*, 2000).

A electrodiálise é mais eficaz no tratamento de vinhos brancos do que de vinhos tintos, requerendo ambos o mesmo nível de tratamento. As estruturas coloidais provocam o aumento da resistência da superfície da membrana de vinho tinto, levando a uma diminuição da taxa de transferência iónica (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006).

1.3.3. Resina de troca iónica

Outra das técnicas possíveis para estabilizar o vinho é as resinas de troca iónica. São polímeros de resinas, activados com vários grupos funcionais, obtidos a partir de uma mistura de estileno e vinil-benzeno. O radical do grupo funcional, para os catiões, é o ácido sulfónico (SO_3H), enquanto para os aniões é a amónia quaternária (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006). As resinas de trocas catiónicas são úteis na estabilidade tartárica, visto que removem os catiões K^+ e Ca^{2+} , mas libertam para o vinho H^+ (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006).

Uma resina de troca iónica é uma matriz de gel insolúvel que contém iões capazes de trocar iões com o meio que os rodeia (Rakine, 1997).

Os iões de tartarato são removidos do vinho por troca iónica com os iões de hidroxilo OH^- , pelas resinas iónicas (Jackson R., 2008 *in* Nunes, 2011).

É um método ainda ilegal em alguns países, pois pode provocar alterações ao vinho ao nível dos aromas e da cor, reduzindo assim a qualidade do vinho.

Um permutador geralmente tem uma afinidade específica para diferentes iões. Este fenómeno é devido a muitos factores, incluindo a estrutura da matriz polimerizada, as características químicas dos radicais do permutador, e a capacidade de troca e de pH. No caso dos catiões, as leis de afinidade indicam (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006):

- A facilidade de troca aumenta com a valência do ião permutador de: $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$. Isto significa que os iões divalentes no vinho, tais como o cálcio e o magnésio, são fixados na resina;
- Se dois iões têm a mesma valência, a facilidade de troca aumenta com o número atómico.

- No caso dos metais pesados, presentes no vinho, sob a forma de complexos, a capacidade de fixação depende da estabilidade (constante de dissociação) do novo complexo formado pelo metal pesado e do permutador.

Pode-se estabilizar um vinho através de resinas de troca iónica de três formas (Rankine, 1997):

- Substituindo o potássio pelo sódio, através da resina de troca catiónica no ciclo do sódio, formando-se bitartarato de sódio solúvel;

- Substituindo o anião pelo anião hidroxilo, através de uma resina de troca catiónica;

- Substituindo o potássio e o tartarato por hidrogénio e hidroxilos, respectivamente.

Na prática, o ciclo do sódio é mais adequado porque pode estabilizar-se o vinho sem que sejam afectadas as suas características organolépticas (Rankine, 1997).

A operação de tratamento com permutadores de iões consiste em fazer passar o vinho através de uma coluna de resina polimerizada que reage como um polielectrólito insolúvel onde os iões são susceptíveis de serem trocados com os do vinho; segundo os agrupamentos polares, as resinas permutadoras de iões distinguem-se em permutadoras de catiões e permutadores de aniões. O tratamento com resinas permutadoras de catiões é permitido, com o objectivo de estabilizar o vinho face a precipitações tartáricas, como se referiu anteriormente, de diminuir o pH em vinhos com baixa acidez fixa e ricos em catiões e de evitar precipitações metálicas. (Curvelo-Garcia, 2005).

A utilização de resinas de catiões como o Na^+ foi prevista para evitar a acidificação e as correspondentes variações de pH. O potássio no vinho é substituído por sódio a partir da resina. O processo de troca é um pouco mais complexo, tal como a resina tem uma maior afinidade para os catiões bivalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}), que são eliminados antes do potássio. No final do ciclo, quando todo o sódio na resina foi trocado, o potássio fixado sobre a resina é substituído por outros catiões. Se o tratamento não for interrompido, no momento certo, o teor de potássio do vinho pode realmente aumentar. O potássio tem de ser ensaiado por fotometria de chama para determinar o fim do ciclo de tratamento (Cameira dos Santos *et al*, 2000).

A utilização de resinas permutadoras de catiões para a estabilização tartárica é processo admitido pelo OIV, sob determinadas condições.

De acordo com o *Codex Oenologique International* (2011) os limites para aplicação das resinas são os seguintes:

- O tratamento não deve alterar o carácter do vinho;
- Não deve diminuir a cor do vinho;
- Não deve diminuir a concentração de cationes metálicos para teores inferiores a 300mg/dm³;
- O pH não deve diminuir para valores inferiores a 3,0 e a diminuição do pH não deve exceder 0,3 unidades de pH;
- A resina não deve ceder ao vinho substâncias ou características que normalmente não existam no vinho.

1.3.4. Ácido metatartárico

Outra possibilidade para prevenir precipitações tartáricas na garrafa, é a utilização de ácido metatartárico, visto que este é um inibidor da cristalização. (Nunes, 2011).

O ácido metatartárico (E 353) não é uma espécie química definida mas, uma mistura de produtos que manifestam algumas propriedades comuns (Enartis, 2010).

É um poliéster resultante da esterificação intermolecular de ácido tartárico, a uma taxa mínima legalmente imposta de 40%. Este pode ser utilizado até uma dose máxima de 10 g/hl para evitar a precipitação do bitartarato e do tartarato neutro de cálcio (Flanzy, 2002).

Tem uma ação semelhante à das manoproteínas ou da carboximetilcelulose, que reside no impedimento do crescimento dos núcleos dos cristais (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006).

O ácido metatartárico actua opondo-se ao crescimento dos núcleos submicroscópicas em torno dos quais os cristais são formados. As grandes moléculas de ácido metatartárico estão no caminho durante o processo de construção dos cristais de

tartarato, bloqueando o fenómeno de “alimentação”, ou seja, o crescimento de cristais (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006).

Se a dose for demasiado baixa, a inibição é apenas parcial, e observam-se anomalias e irregularidade na forma dos cristais (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006).

Ribéreau-Gayon *et al*, 2006 demonstraram que a estabilidade em termos de precipitações tartáricas podem ser consideradas eficazes para os diferentes períodos de tempo.

É muito instável e muito sensível às variações de temperatura, sendo que o seu tempo de ação pode variar entre dias para temperaturas mais elevadas, até meses ou anos para temperaturas mais baixas, como se pode verificar na tabela seguinte tabela 2 (Flanzy, 2002).

Tabela 2 - Eficácia do ácido metatartárico em função da temperatura (adaptado de Flanzy, 2002).

| Eficácia (tempo) | Temperatura |
|-------------------------|-----------------------------------|
| Vários anos | 0° C |
| Dois anos | 10 - 12° C |
| Um ano/um ano e meio | 10° C no inverno e 18° C no verão |
| Três meses | 20° C |
| Um mês | 25°C |
| Uma semana | 30°C |
| Algumas horas | 35 e 40°C |

O efeito do ácido metatartárico é particularmente afectado pela bentonite e pelos tratamentos de ferrocianeto de potássio (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006).

Para vinhos a serem consumidos no ano, é um ótimo e pouco dispendioso meio para estabilizar esses vinhos.

1.3.5. Manoproteínas

É bem sabido que o vinho, particularmente o vinho tinto, contém naturalmente macromoléculas que actuam como colóides protetores. Em concentrações presentes no vinho, estas substâncias tendem a dificultar a cristalização dos cristais de tartarato, mas não inibi-la completamente (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006).

As manoproteínas são extraídas das paredes celulares de levedura *Saccharomyces cerevisiae*, por métodos físico-químicos ou enzimáticos. As manoproteínas têm estruturas diferentes, dependendo de seu peso molecular, grau e tipo de glicosilação. De acordo com o seu modo de extração, assim possuem diferentes actividades, como estabilização tartárica de vinhos ou como proteína (Codex Oenologique International, 2011).

As manoproteínas são obtidas a partir da digestão das paredes celulares de leveduras com uma preparação de β -(1–3)- e β -(1–6)-glucanases (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006). Deste modo são obtidas manoproteínas de alto índice de estabilidade tartárica, em oposição com as manoproteínas extraídas por ação do calor (Nunes, 2011).

Estas preparações a partir da digestão das paredes de leveduras, permite inibir a cristalização de tartarato em vinhos brancos, tintos e rosados, enquanto a mesma dose (25 g/hl) de manoproteínas extraídas pelo calor não tem esse efeito estabilizador (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006).

A ação que provoca o impedimento dos cristais de KHT por si só pode não ser suficiente para estabilizar um vinho a longo prazo, logo poderá ser necessário complementar com outros tratamentos (Nunes, 2011).

As manoproteínas contribuem para a estabilidade, tanto tartárica, bloqueando as reações de cristalização, como proteica e de matéria corante, por interação com as proteínas e taninos do vinho. Melhoraram a percepção organoléptica ajudando as sensações de corpo e volume na boca (López-Cordón, 2010).

As manoproteínas são, portanto, muito positivas para a qualidade do vinho, actuando como colóides protetores, impedem a agregação de moléculas, ajudando a sua suspensão no meio e evitando a precipitação (López-Cordón, 2010).

1.3.6. Carboximetilcelulose

As celulosas são alguns dos aditivos alimentares com funções espessantes, estabilizadoras e emulsionantes. A celulose, proveniente de fibras vegetais, é modificada quimicamente para ficar solúvel, sendo comercializadas várias “celulosas” com diferentes graus de solubilidade em água. Por exemplo, as metilcelulosas são solúveis a frio e insolúveis a quente (Enartis, 2010).

De acordo com o *Codex Oenologique International* (2011), a carboximetilcelulose é um pó granular ou fibroso, branco ou ligeiramente amarelado ou acinzentado, ligeiramente higroscópico, inodoro e insípido. Pode ser administrada como uma solução a ser diluída antes da sua utilização no vinho. As soluções devem conter pelo menos 3,5% de carboximetilcelulose.

A carboximetilcelulose (CMC) representa, do ponto de vista legislativo, a ferramenta tecnológica mais recente (Comuzzo *et al*, 2010).

Carboximetilcelulose (CMC) é um polímero, tal como o ácido metatartárico e as manoproteínas. A estrutura de polímero confere-lhes características de “colóide protector”. É um polissacárido obtido a partir de reação de esterificação da glucopirranose, sendo mais estável que o ácido metatartárico (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006).

A CMC é um aditivo autorizado recentemente para a estabilização tartárica dos vinhos, não ultrapassando o limite legal estabelecido pelo Regulamento (CE) N. 606/2009 de 10 Julho de 2009 ANEXO I A “Práticas e Processos Enológicos Autorizados” (Enartis, 2010). O uso de carboximetilcelulose pode designar-se como uma estabilização química.

A figura 6 mostra a estrutura química da carboximetilcelulose.

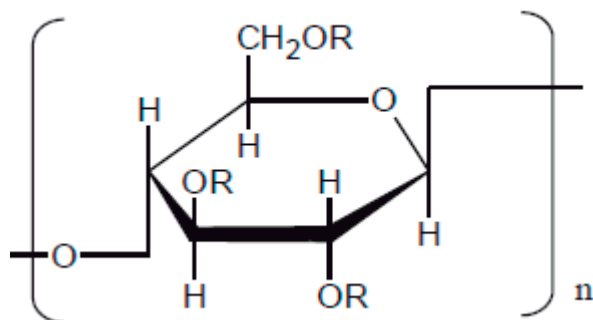


Figura 6 - Estrutura química da carboximetilcelulose (*Codex Oenologique International*, 2011)

A carboximetilcelulose apresenta ao pH do vinho (3,3), as cargas negativas que actuam sobre os grupos carboxilos o que permite a absorção dos cristais de hidrogenotartarato e inibe o seu crescimento. Do mesmo modo acontece aos iões K^+ e Ca^{2+} , o que provoca a diminuição dos iões livres, que participam na cristalização. A carboximetilcelulose não se altera com o tempo, então teoricamente, o efeito parece ilimitado contra depósitos de tartarato (Flanzy *et al*, 2002).

Doses de 2 g/hl são frequentemente ineficazes, mas têm sido obtidos bons resultados, em vinhos supersaturados em THK, com doses inferiores a 4 g/hl (Andrade, 2012).

Apresenta uma boa resistência às temperaturas elevadas e ao pH ácido, mantendo o seu efeito estabilizador, mesmo após um aquecimento prolongado a 55-60°C (Andrade, 2012).

A eficácia da CMC deve-se à sua propriedade de reduzir significativamente a taxa de crescimento de cristais e modifica a forma dos cristais de bitartarato de potássio (Andrade, 2012).

A carboximetilcelulose retarda o crescimento dos cristais de KHT, alterando a sua morfologia. Duas das sete faces de cristal são perdidas na presença de carboximetilcelulose, alterando as suas dimensões e, conseqüentemente, o seu achatamento (Greef *et al*, 2012).

A utilização nos vinhos base de espumante origina mais estabilidade e maior persistência das bolhas. A CMC interage com as frações de compostos fenólicos, dos vinhos tintos formando agregados intermoleculares através de interações físico-químicas, aumentando a turvação destes e reduzindo o efeito inibidor e o desempenho da CMC (Andrade, 2012).

O uso da CMC pode ser de grande importância económica para a indústria do vinho, uma vez que diminui os custos de energia inerentes à estabilização pelo frio. Ao contrário dos métodos de arrefecimento tradicional, a utilização de CMC teoricamente impede a perda de acidez (Greef *et al*, 2012).

Em 2008, a carboximetilcelulose foi autorizada pela Organização da Vinha e do Vinho (OIV) para uso em vinhos brancos e espumantes, mas ainda não é oficialmente permitida em todos os países produtores de vinho (Greef *et al*, 2012).

Na União Europeia, a partir de 1 de Agosto de 2009, passou a ser permitida a utilização de CMC em vinhos (incluindo os vinhos espumantes e efervescentes) com o limite máximo de 100 mg/L (Comuzzo *et al*, 2010).

2. Parte experimental

2.1. Material

2.1.1. Caracterização dos vinhos

Para o ensaio, foram utilizados três vinhos, de modo a observar os diferentes efeitos que a aplicação de carboximetilcelulose pode provocar ao vinho.

Foram utilizados, um vinho rosado, *Dona Maria 2012*, composto por 50% Touriga Nacional e 50% Aragonez. A fermentação ocorre em cubas de inox com controlo de temperatura. Pretende-se que este vinho apresente cerca de 5g de açúcar por litro, pelo que a fermentação é interrompida com a aplicação de anidrido sulfuroso, quando se atinge esse valor.

O vinho branco utilizado foi *Lenda de Dona Maria 2012*, que é composto por Viosinho, Antão Vaz e Arinto. Para este vinho, as uvas são vinificadas separadamente, realizando-se no final um “blend”. Para manter o perfil da marca é necessário anualmente determinar as proporções de cada casta a misturar. Nesta campanha foi utilizado 30% de Viosinho, 40% de Antão Vaz e 30% de Arinto. A fermentação decorre a temperaturas baixas e controladas. Este vinho não estagia em madeira.

Foi utilizado também o vinho branco, *Dona Maria Viognier*, sendo um monocasta é composto exclusivamente pela casta *Viognier*. A fermentação ocorre em cubas de inox com a temperatura baixa e controlada. Este monocasta também não tem estágio em madeira.

As características destes vinhos antes de submetidos a estabilização tartárica são apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 - Caracterizações dos vinhos em estudo

| Parâmetros | Dona Maria <i>Rosado 2012</i> | Dona Maria <i>Viognier</i> | <i>Lenda de Dona Maria</i> |
|--|--|---------------------------------------|---------------------------------------|
| pH | 3,38 | 3,42 | 3,30 |
| Álcool % (V/V) | 12,5 | 13,5 | 13,2 |
| Acidez volátil (g de ácido acético/dm ³) | 0,25 | 0,41 | 0,4 |
| Acidez total (g de ácido tartárico/dm ³) | 5,0 | 5,3 | 5,2 |
| Açúcares Redutores (g/dm ³) | 5,4 | 1,8 | 5,2 |
| Ácido Málico (g/dm ³) | 1,5 | - | - |

2.1.2. Equipamento de estabilização pelo frio

A estabilização pelo frio que é utilizada na adega, é a estabilização rápida por contacto. Esta técnica tem a grande vantagem de reduzir o tempo a que o vinho está arrefecido para 4 horas, sendo que pode ser menos no caso dos vinhos brancos. Além disso, tem também a vantagem que a temperatura a que tem de estar o vinho ser relativamente mais elevada que no método da estabilização longa, visto que neste método o vinho pode estar a sensivelmente 0°C, podendo até chegar aos 5°C para vinhos tintos (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006).

É necessário uma adição de cristais de bitartarato de potássio na ordem dos 4g/L com agitação para facilitar a agregação destes cristais. Estes cristais adicionados eliminam a fase de nucleação, acelerando assim todo o processo. Esta precipitação rápida faz com que apareçam cristais de tamanho pequeno que são mais difíceis de eliminar que os cristais formados na estabilização longa. No final do processo é fulcral uma filtração, para impedir que os cristais se redissolvam (Flanzy *et al*, 2002).

A figura seguinte (fig. 7) mostra esquematicamente a instalação de estabilização pelo frio.

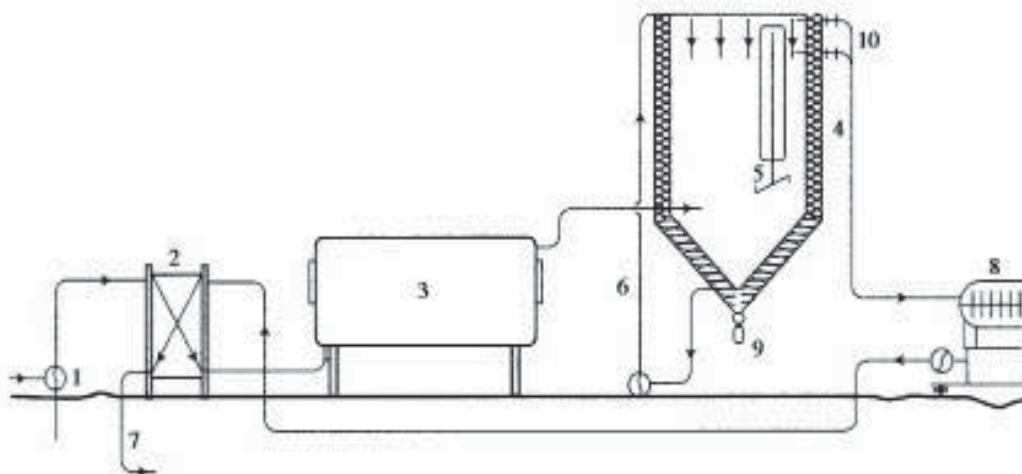


Figura 7 - Representação esquemática do equipamento de estabilização (Ribéreau-Gayon, 2006)

Legenda:

- 1 – Entrada de vinho a ser tratado
- 2 – Permutador de calor
- 3 - Sistema de refrigeração
- 4 – Isolamento
- 5 – Agitador mecânico
- 6 – Circuito de reciclagem
- 7 – Saída de vinho tratado
- 8 – Filtros terra

Na adega em questão, os tratamentos de estabilização tartárica pelo frio são efectuados por uma empresa de prestação de serviços – *Empresa Lusitana de Engarrafamentos, Lda. (ELE)*. Neste caso dirige-se à empresa um camião que contém no seu interior o equipamento de estabilização tartárica pelo frio. Esta unidade móvel tem capacidade de estabilizar 600 hectolitros por dia.

A figura 8 mostra a unidade móvel de estabilização e o seu interior.



Figura 8a) e 8b) - Unidade móvel de estabilização

2.1.3. Carboximetilcelulose

Para este estudo foram utilizados dois produtos de marcas diferentes (*Cellogum L* e *Cristab GC*).

O *Cellogum L* é uma solução límpida, incolor, com odor a anidrido sulfuroso. É composto por uma solução de carboximetilcelulose (5%), anidrido sulfuroso (0,3%) e água desmineralizada até completar 100% (Enartis, 2010).

É uma solução aquosa à base de carboximetilcelulose sódica, com baixa viscosidade e grau de substituição, específica para aplicação em enologia e conforme o *Codex Oenologique International*. 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 (Enartis, 2010).

Tem uma eficácia duradoura (3/4 anos) e permite reduzir, e em alguns casos eliminar completamente, o uso de tratamentos estabilizantes de tipo físico, com uma evidente redução no custo energético e dos tempos de laboração (Enartis, 2010).

O *Cellogum L* deve ser utilizado já no vinho clarificado, perfeitamente límpido, estável sob 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 (Enartis, 2010):

- 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 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 (Enartis, 2010).

O *Cristab GC* é uma goma de celulose. As gomas de celulose são naturais e extraídas da madeira. O produto 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 bitartarato de potássio e tartarato de cálcio, assim como ela sua neutralidade (Proenol, 2008)

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.

Com base nas evidências encontradas até agora, a CMC é um produto que não parece diferente, do ponto de vista da sua manutenção e preparação, dos outros aditivos ou adjuvantes geralmente utilizados em enologia, apesar da sua viscosidade as soluções não parecem particularmente difíceis de dosear (Greef *et al*, 2012)

Para adicionar o produto ao vinho deve, calcular-se a quantidade de *Cellogum L/Cristab GC* necessária para o volume de vinho a tratar; diluir o produto numa porção de vinho de cerca de duas vezes o seu volume; agitar intensamente, e adicionar o volume de vinho tratado com CMC ao restante volume, através de uma bomba doseadora. De seguida, remontar o volume total para obter uma perfeita distribuição do produto (Enartis, 2010).

As características da carboximetilcelulose são comuns aos produtos de ambas as marcas. A tabela 4 resume essas características.

Tabela 4- Características da carboximetilcelulose

| Características | Cristab GC /Cellogum L |
|------------------------|-------------------------------|
| Odor | Inodoro |
| Aspecto | Solução viscosa |
| Densidade | 1025 kg/m ³ |
| Viscosidade | 500 – 1000 mPa.s |
| pH | 4,0 – 5,0 |

2.2. Métodos

2.2.1. Análises físico-químicas

2.2.1.1. Determinação do pH

Trata-se de um método potenciométrico, baseado na determinação da diferença de potencial entre dois eléctrodos 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. Na generalidade das aplicações, os eléctrodos de medida e de referência são, respectivamente, eléctrodos de vidro e de calomelanos (Curvelo-Garcia,1988).

2.2.1.2. Determinação da acidez total

A constituição ácida dos vinhos é uma das características mais importantes e determinantes dos vinhos, determinando alguns dos principais factores condicionantes dos equilíbrios físico-químicos. A acidez nos vinhos condiciona a actividade dos microorganismos durante a vinificação e a evolução dos vinhos ao longo das diferentes fases; determinando as suas características organolépticas, assegurando a protecção dos mostos e vinhos contra a ocorrência de perturbações na sua correcta evolução natural.

Entende-se por acidez total de uma bebida alcoólica ou espirituosa a acidez titulável a pH 7, não sendo compreendida a devida ao ácido carbónico e ao dióxido de enxofre livre e combinado.

O princípio do método para a determinação da acidez total baseia-se na NP 2139. Consiste numa titulação ácido-base recorrendo ao hidróxido de sódio como titulante e azul de bromotimol como indicador. A reação que ocorre pode ser descrita como:



Onde HA corresponde aos diferentes ácidos presentes no vinho.

De acordo com o Reg. (CE) 491/2009 Anexo III, o limite máximo de acidez total, deve ser inferior a 3,5g/l.

2.2.1.3. Determinação do teor alcoólico do destilado por aerometria

O teor de etanol nos vinhos representa um dos factores de qualidade do produto, quer pela sua expressão quantitativa, quer pela sua origem, pela fermentação alcoólica dos açúcares do mosto por ação das leveduras. Os limites do teor alcoólico são uma das características que definem o tipo de vinho.

O teor alcoólico em volume (ou grau alcoólico volumétrico) de um vinho é caracterizado pelo número de mL de etanol contido em 100 mL desse vinho, sendo estes dois volumes medidos à temperatura de 20°C. A metodologia é baseada na NP 2143, através de destilação simples da amostra alcalinizada e determinação do teor alcoólico do destilado por areometria.

Também de acordo com o Reg. (CE) 491/2009 Anexo III, o máximo de teor alcoólico permite em vinhos tranquilos é de 15% ($\frac{v}{v}$).

2.2.1.4. Determinação da acidez volátil

A acidez volátil é definida como a acidez constituída pelos ácidos que pertencem à série acética e que se encontram no vinho quer no estado livre, quer sob a forma de sais. Durante a fermentação alcoólica dos açúcares forma-se sempre uma pequena quantidade de ácido acético, o principal ácido volátil. O ácido acético pode resultar da decomposição do ácido cítrico durante a fermentação maloláctica e pela fermentação láctica de pentoses.

A determinação da acidez volátil consiste na separação dos ácidos voláteis por arrastamento numa corrente de vapor de água, seguida de condensação e titulação. O método interno em uso tem por base a NP 2140.

De acordo com o Reg. (CE) 491/2009 Anexo III, o limite máximo de acidez volátil para vinhos brancos e rosados é de 1,8 meq./L.

2.2.1.5. Determinação dos açúcares e do ácido málico pelo método reflectométrico

Para determinação dos açúcares (glucose e frutose) e ácido málico foi utilizado um método reflectométrico.

De acordo com o princípio de reflectometria (fotometria de emissão), a luz reflectida a partir da faixa é medida. Assim como na fotometria clássica, a diferença de intensidade da luz emitida e reflectida permite a determinação quantitativa da concentração de açúcar e/ou ácido málico (Merck, 2013).

A fig. 8 mostra o equipamento RQflex 10.



Figura 9 - Equipamento para método reflectométrico (Merck, 2013)

2.2.2. Testes de estabilidade

Existem, de momento, um número variado de testes para prever, de uma maneira mais lenta ou mais rápida, a precipitação tartárica que possa ocorrer em vinhos engarrafados (Nunes, 2011).

Entre estes testes existem (Nunes, 2011):

- *Freezer Test* ou teste da câmara frigorífica;
- Teste da condutividade eléctrica;
- Mini-contacto;

2.2.2.1. *Freezer Test* ou Câmara Frigorífica

Este teste consiste em colocar uma amostra de vinho, cerca de 100 ml, em frio artificial num congelador a -4°C e aguardar 4 a 6 dias, ou se não for possível recorrer a temperaturas tão baixas, colocar a amostra de vinho a 0°C durante 15 dias. A temperatura a que se deve colocar a amostra de vinho, está também, dependente do tipo de vinho que se está a testar. No caso dos vinhos secos 0°C é suficiente, enquanto para vinhos doces é necessário temperaturas de, pelo menos, -4°C (Nunes, 2011).

Passado este tempo, observar se há ocorrência de precipitados no fundo da amostra (Flanzy, 2002).

Baseia-se na formação de cristais, quando uma amostra de vinho filtrado é colocada a baixas temperaturas durante um tempo variado. A ausência dos mesmos mostra que o vinho está estável. Há medida que se formam mais cristais, há um aumento de concentração de todas as substâncias do vinho, incluindo o teor alcoólico, o que por sua vez, aumenta assim a formação de cristais (Nunes, 2011)

A filtração prévia da amostra de vinho, vai induzir os resultados do teste em erro, visto que esta filtração vai remover também os núcleos de cristais, ou seja, removendo a 1ª etapa de formação de precipitados de bitartarato de potássio (Nunes, 2011).

É considerado um teste muito severo, visto que se um vinho passar no teste a estabilidade está assegurada, mas se o vinho não passar no teste, não implica que haja uma instabilidade futura, porque neste teste, o vinho é sujeito a condições extremas a que não será sujeito a partir do momento que é posto à venda no mercado (Nunes, 2011).

Este teste tem a vantagem que é simples de realizar e prático de se observar os resultados. Apenas requer, como equipamento, um congelador. Apresenta algumas desvantagens, como o facto de ser um teste preferencialmente qualitativo, visto que não dá ao utilizador uma indicação clara do grau de instabilidade do vinho (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006). Outras desvantagens deste teste, são o longo tempo que demora a fornecer resultados sendo, por isso, impossível de auxiliar em tecnologias de estabilização que requeiram resultados rapidamente, como por exemplo, electrodiálise (Ribéreau-Gayon *et al*, 2006).

Os resultados deste teste são apresentados qualitativamente, em que:

- +++ Apresenta muito depósito
- ++ Apresenta pouco depósito
- + - Apresenta depósito ínfimo e difícil de observar
- Não apresenta depósito

2.2.2.2. Teste Baseado na Determinação da Condutividade Eléctrica

Neste teste uma amostra de vinho, cerca de 100 ml, é arrefecida até 0°C, e é-lhe medida a condutividade pela primeira vez. De seguida, é adicionado um grama de bitartarato de potássio para obter um vinho supersaturado e iniciar o crescimento dos cristais. Agita-se o vinho e a condutividade é medida poucos minutos depois. A medição da condutividade segue-se até que esta atinja valores constantes, que segundo Boulton (1983) demora cerca de 30 minutos. Visto que a condutividade é afectada pela

temperatura, este valor tem, necessariamente, de se manter constante ao longo das várias medições. A leitura final de condutividade corresponde ao valor para um vinho estável (Nunes, 2011).

Se as diferenças de condutividade entre a condutividade medida inicialmente e a última medição forem inferiores a 5%, então considera-se que o vinho está estável e não necessita de tratamento (Nunes, 2011).

Se, por outro lado, estes valores forem superiores a 5%, então o vinho é considerado instável e necessita de tratamento para diminuir a condutividade para valores abaixo dos 5% (Nunes, 2011).

Tem a vantagem de ser um teste rápido e fácil de executar com um condutímetro, e que permite acompanhar continuamente as variações ocorridas ao longo de um período de tempo (Nunes, 2011).

2.2.2.3. Teste Mini-Contacto

Baseado na nucleação induzida do bitartarato de potássio, que é mais rápida que a nucleação primária espontânea. Este teste requer uma adição de sais de bitartarato de potássio para induzir uma precipitação do bitartarato de potássio endógeno do vinho. A amostra de vinho tem de ser arrefecida até 0°C (Nunes, 2011).

Foram descritas, ao longo dos anos, várias abordagens para este método:

Muller-Spath (1979) - A amostra fica 2 horas a 0°C com adição de 4g/l de bitartarato de potássio. No final do teste, são pesados os sais de bitartarato de potássio que precipitaram, e é, deste modo, avaliada a estabilidade tartárica.

Martin Vialatte (1984) - A amostra fica 10 minutos a 0°C e é-lhe adicionado 10g/L de bitartarato de potássio. É medida a condutividade inicial e ao longo do tempo, existindo um limite de 5% entre a condutividade final e inicial para o vinho ser considerado estável.

Escudier *et al* (1993) - Uma amostra de vinho é filtrada e arrefecida a -4°C durante 4 horas com adição de 4g/L de bitartarato de potássio. É medida a condutividade ao longo das 4 horas e é extrapolada a condutividade em tempo infinito. Pela fórmula:

Taxa crítica = $[(C_i(0) - C_f(\text{infinito})) / C_i(0)]$ é determinado que se for inferior a 3% então, o vinho é considerado estável.

Estes resultados são muito difíceis de avaliar, visto existirem muitos factores que condicionam o resultado final, tais como a granulometria dos cristais adicionados à amostra, a temperatura, o tempo que decorreu o teste e a velocidade de agitação (Nunes, 2011).

A figura 10 ilustra o equipamento para o teste de mini-contacto.



Figura 10 - Teste mini-contacto (Enartis, 2011).

2.2.3. Análise sensorial

Os vinhos foram sujeitos a uma análise sensorial que teve lugar na sala de provas da adega, no dia 19 de Janeiro de 2013.

Como se pode verificar pelas imagens (fig.11) a sala de prova da adega apresenta as características referidas na NP 4258:1993.

A cor do local de ensaio e dos equipamentos deve ser neutra, de modo a não influenciar a avaliação do produto.

A temperatura e humidade do local de ensaio deve ser constante e controlável. Em geral é recomendada uma temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e uma humidade relativa entre 60% e 70%.

A iluminação em análise sensorial é um factor que necessita de ser controlado, especialmente no caso da avaliação do aspecto. A iluminação geral do local de ensaio deve ser uniforme, sem sombras e controlável. No caso de ensaios realizados com consumidores a iluminação deve ser o mais aproximadamente possível da iluminação natural.



Figura 11a - 11b - Sala de prova da adega (Ana Paulino, 2012).

Para a análise sensorial de todas as amostras de vinho tratadas quer por frio, quer pela adição de CMC foi utilizado um painel com nove elementos treinados.

Foi utilizada uma ficha de prova especificamente elaborada para este tipo de análise. A partir de uma ficha de prova já existente na adega, foram adicionados alguns atributos de maneira a dar mais ênfase ao que se pretendia, verificar se a aplicação de CMC aos vinhos em estudo afectava as características organolépticas.

A caracterização das amostras foi realizada avaliando os seguintes atributos: Adstringência, Acidez, Aroma, Cor, Corpo, Amargo, Persistência de boca e uma apreciação global do vinho.

De forma a caracterizar cada produto foi utilizada uma escala de 0 (Inexistente) a 5 (Muito Intenso). Para a apreciação global do vinho foi utilizada uma escala que varia entre 0 (Muito Fraco) até 20 (Muito Bom).

As amostras foram codificadas e apresentadas a cada membro do painel de forma aleatória, sendo A tratamento pelo frio, B aplicação de *Cellogum L*, C testemunha e D aplicação de *Cristab*.

As tabelas 5 e 6 mostram as fichas de prova utilizadas na análise sensorial dos vinhos. A tabela 5 corresponde à ficha utilizada para a prova do vinho rosado e a tabela 6 para a prova dos dois vinhos brancos.

Tabela 5 - Ficha de prova para vinho rosado

Prova Descritiva de Vinho Rosado

| | |
|-----------------|--|
| Amostra | |
| Provador | |

| | | Nulo | M. Fraco | Fraco | Médio | Forte | M. Forte |
|--------------|---------------|------|-------------|-------|-------|-------|-------------|
| Cor | Intensidade | | | | | | |
| | Rosado claro | | | | | | |
| | Rosado Escuro | | | | | | |
| | Acastanhado | | | | | | |
| Aroma | Intensidade | | | | | | |
| | Frutado | | | | | | |
| | Floral | | | | | | |
| | Vegetal | | | | | | |
| | Mineral | | | | | | |
| | Equilíbrio | | | | | | |
| Sabor | Intensidade | | | | | | |
| | Macio | | | | | | |
| | Ácido | | | | | | |
| | Salgado | | | | | | |
| | Doce | | | | | | |
| | Persistência | | | | | | |
| | Adstringência | | | | | | |

| | |
|-----------------------------------|--|
| Apreciação Global (0 a 20) | |
|-----------------------------------|--|

Tabela 6 - Ficha de prova para vinhos brancos

Prova Descritiva de Vinho Branco

| | |
|-----------------|--|
| Amostra | |
| Provedor | |

| | | Nulo | M. Fraco | Fraco | Médio | Forte | M. Forte |
|--------------|---------------|-------------|---------------------|--------------|--------------|--------------|---------------------|
| Cor | Intensidade | | | | | | |
| | Esverdeado | | | | | | |
| | Palha | | | | | | |
| | Citrino | | | | | | |
| | Dourado | | | | | | |
| Aroma | Intensidade | | | | | | |
| | Frutado | | | | | | |
| | Floral | | | | | | |
| | Vegetal | | | | | | |
| | Mineral | | | | | | |
| | Equilíbrio | | | | | | |
| Sabor | Intensidade | | | | | | |
| | Macio | | | | | | |
| | Ácido | | | | | | |
| | Salgado | | | | | | |
| | Doce | | | | | | |
| | Persistência | | | | | | |
| | Adstringência | | | | | | |

| | |
|-----------------------------------|--|
| Apreciação Global (0 a 20) | |
|-----------------------------------|--|

2.2.4. Descrição dos procedimentos aplicados aos vinhos

Os vinhos em estudo foram submetidos a diferentes tratamentos para que posteriormente fossem comparados os resultados obtidos.

Assim para cada um dos vinhos, há uma testemunha, ou seja o vinho não sofreu qualquer tipo de tratamento nem adição de produtos; há uma amostra que sofreu estabilização pelo frio e foi posteriormente engarrafada; nas duas últimas amostras foi aplicada carboximetilcelulose de marcas comerciais diferentes, *Cellogum L* e *Cristab*, que posteriormente foram engarrafadas.

Para o vinho rosado foram criadas quatro amostras, a amostra AR que sofreu o tratamento pelo frio e posteriormente foi engarrafada; a amostra BR em que foi aplicada carboximetilcelulose – *Cellogum L*; a amostra CR que não foi submetida a qualquer tipo de tratamento, foi apenas engarrafada, que constitui a testemunha, e a amostra DR em que foi aplicada carboximetilcelulose de uma marca comercial diferente – *Cristab*.

No caso dos vinhos brancos procedeu-se de igual forma, foram criadas quatro amostras, a amostra AL/AV que sofreu o tratamento pelo frio e posteriormente foi engarrafada; a amostra BL/BV em que foi aplicada carboximetilcelulose – *Cellogum L*; a amostra CL/CV que não foi submetida a qualquer tipo de tratamento, foi apenas engarrafada, que constitui a testemunha, e a amostra DL/DV em que foi aplicada carboximetilcelulose de uma marca comercial diferente – *Cristab*.

As figuras 12, 13 e 14, representam as amostras e os tratamentos a que cada um dos vinhos foi submetido.

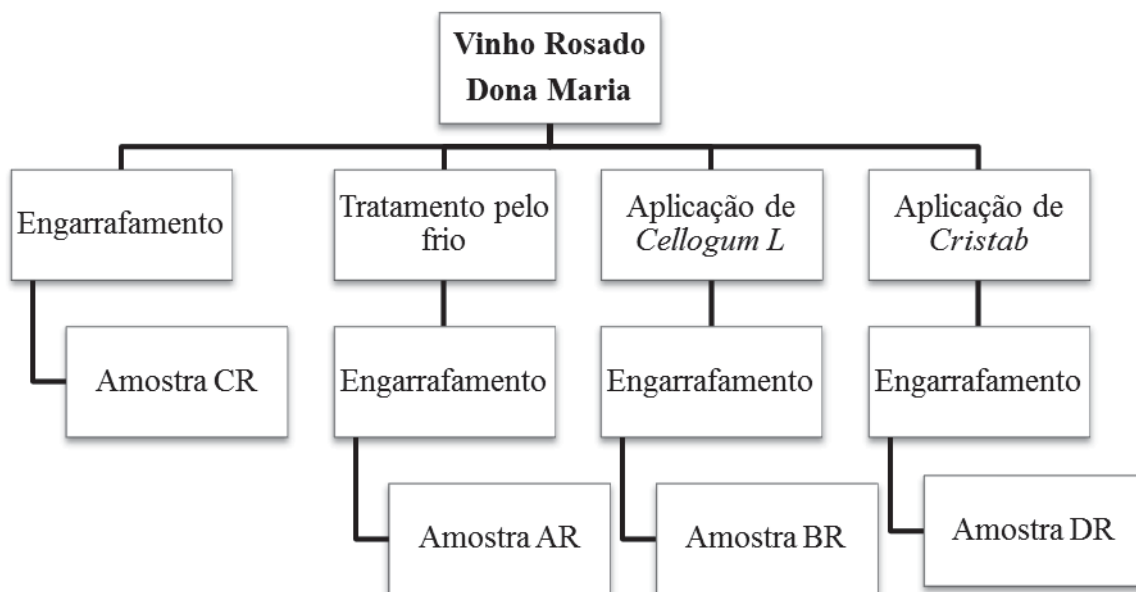


Figura 12 - Diagrama representativo dos tratamentos aplicados ao vinho rosado

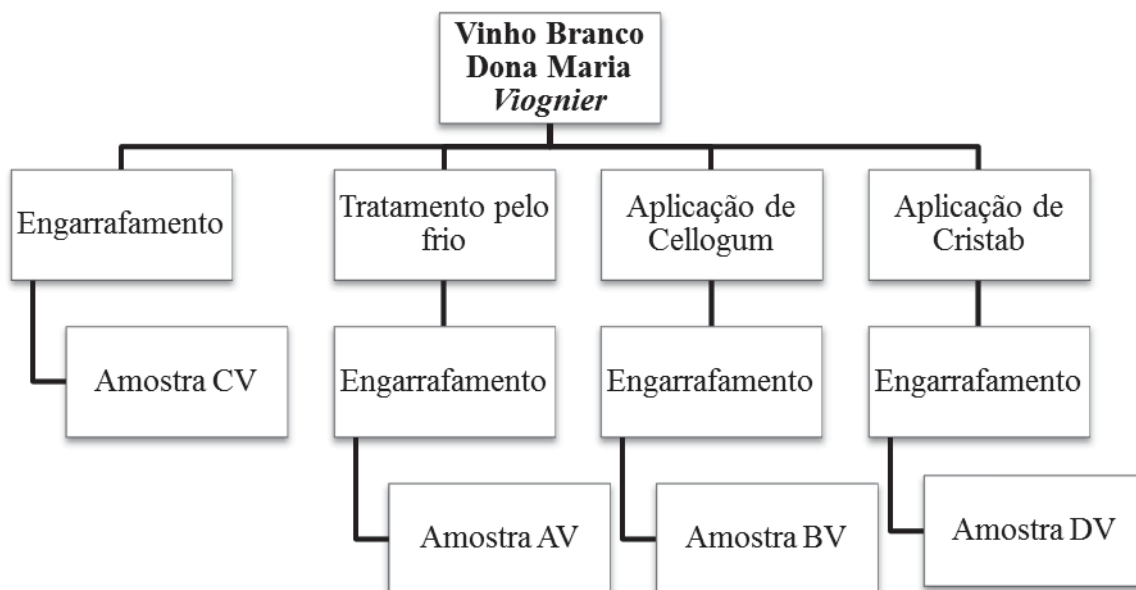


Figura 13 - Diagrama representativo dos tratamentos aplicados ao vinho branco *Viognier*

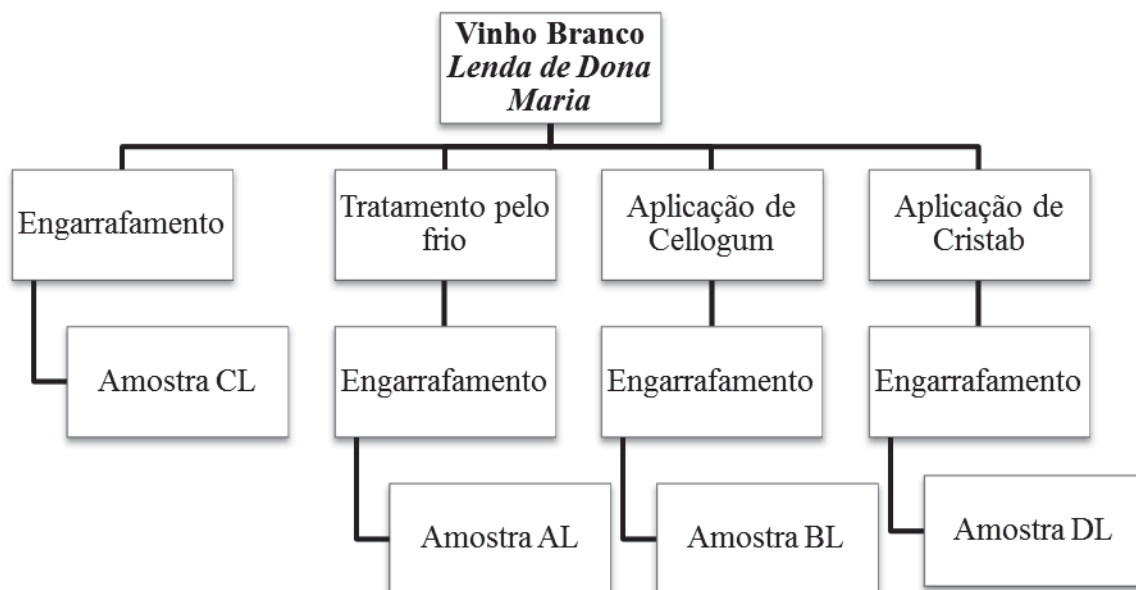


Figura 14 - Diagrama representativo dos tratamentos aplicados ao vinho branco Lenda de Dona Maria.

2.3. Resultados e discussão

2.3.1. Análises efectuadas aos vinhos antes e após a aplicação dos tratamentos

Nas tabelas 7, 8 e 9 podemos observar os resultados das análises físico-químicas efectuadas aos vinhos. As análises foram realizadas em duplicado, os resultados aqui apresentados são provenientes da média efectuada às duas determinações.

Tabela 7 - Resultados das análises efectuadas ao vinho rosado

| Vinho Rosado Dona Maria | | | | | |
|--|---------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Antes da aplicação | CR | AR | BR | DR |
| pH | 3,38 | 3,38 | 3,41 | 3,25 | 3,27 |
| Álcool % (v/v) | 12,5% | 12,5% | 12,5% | 12,5% | 12,5% |
| Acidez Volátil (g de ácido acético/dm ³) | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| Acidez Total (g de ácido tartárico/dm ³) | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| Açúcares Redutores (g/dm ³) | 5,4 | 5,4 | 5,4 | 5,4 | 5,4 |
| Ácido Málico (g/dm³) | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |

CR – testemunha, AR – est. frio, BR – *Cellogum* L, DR – Cristab

Tabela 8 - Resultados das análises efectuadas ao vinho branco *Lenda de Dona Maria*

| Vinho Branco <i>Lenda de Dona Maria</i> | | | | | |
|--|---------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Antes de aplicação | CL | AL | BL | DL |
| pH | 3,30 | 3,30 | 3,21 | 3,25 | 3,27 |
| Álcool % (v/v) | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 | 13,2 |
| Acidez Volátil (g de ácido acético/dm ³) | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| Acidez Total (g de ácido tartárico/dm ³) | 5,2 | 5,2 | 5,2 | 5,2 | 5,2 |
| Açúcares Redutores (g/dm ³) | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 |

CL: – testemunha, AL – est. frio, BL – *Cellogum L*, DL – Cristab

Tabela 9 - Resultados das análises efectuadas ao vinho branco *Viognier*

| Vinho Branco <i>Dona Maria – Viognier</i> | | | | | |
|--|---------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Antes de aplicação | CV | AV | BV | DV |
| pH | 3,42 | 3,42 | 3,21 | 3,25 | 3,27 |
| Álcool % (v/v) | 13,5 | 13,5 | 13,5 | 13,5 | 13,5 |
| Acidez Volátil (g de ácido acético/dm ³) | 0,41 | 0,41 | 0,41 | 0,41 | 0,41 |
| Acidez Total (g de ácido tartárico/dm ³) | 5,3 | 5,3 | 5,3 | 5,3 | 5,3 |
| Açúcares (g/dm ³) | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 |

CV – testemunha, AV – est. frio, BV – *Cellogum L*, DV – Cristab

De acordo com os dados obtidos pode verificar-se que após a aplicação da CMC aos vinhos em estudo, não houve alterações nos parâmetros analíticos, apenas uma ligeira descida do pH. Em relação ao tratamento pelo frio afectou também o pH, fazendo com que diminui-se ligeiramente. Com estes resultados pode afirmar-se que a adição da CMC aos vinhos não altera os parâmetros analíticos dos vinhos.

2.3.2. Testes de estabilidade

Após os diferentes tratamentos efectuados foram realizados testes de estabilidade aos diferentes vinhos, a fim de perceber qual o seu grau de estabilidade.

As tabelas 10, 11 e 12 mostram os resultados dos testes de estabilidade efectuados aos três vinhos.

Os resultados abaixo foram efectuados num laboratório exterior à empresa, que trabalha em parceria. Após a estabilização foram efectuados testes de estabilidade para provar que o vinho se encontrava estável.

Tabela 10 -Resultados dos testes de estabilidade efectuados ao vinho branco *Viognier*

| Vinho Branco <i>Dona Maria – Viognier</i> | | | | |
|--|-------------|-----------|-----------|-----------|
| | CV | BV | AV | DV |
| Condutividade | 110 μ s | 2 μ s | 3 μ s | 2 μ s |
| <i>Freezer Test</i> | ++ | - | +- | - |
| Mini-contact | 110 μ s | 2 μ s | 3 μ s | 2 μ s |

CV – testemunha, AV – est. frio, BV – *Cellogum L*, DV – Cristab

A figura 15 ilustra os dados dos testes de estabilidade do vinho branco *Viognier*

Figura 15- Estabilidade do vinho branco *Viognier*



CV



AV



BV



DV

Pela figura 15 podemos constatar o que se apresenta no quadro acima. Pelo *freezer test* verifica-se que a amostra que apresenta depósito é a CV, a amostra AV apresenta algum depósito e as amostras tratadas com carboximetilcelulose (BV e DV) não apresentam qualquer tipo de depósito.

Tabela 11 - Resultados dos testes de estabilidade efectuados ao vinho rosado

| Vinho Rosado <i>Dona Maria</i> | | | | |
|---------------------------------------|-------------|------------|------------|------------|
| | CR | BR | AR | DR |
| Condutividade | 129 μ s | 13 μ s | 12 μ s | 13 μ s |
| Freezer Test | ++ | - | +- | - |
| Mini-contact | 129 μ s | 13 μ s | 12 μ s | 13 μ s |

CR – testemunha, AR – est. frio, BR – Cellogum L, DR – Cristab

A figura 16 ilustra os dados dos testes de estabilidade do vinho rosado.

Figura 16 - Estabilidade do vinho rosado



CR



AR



BR



DR

Pela figura 16 podemos constatar o que se apresenta no quadro acima. Pelo *freezer test* verifica-se que a amostra que apresenta mais depósito é a CR, a amostra AR apresenta algum depósito e as amostras tratadas com carboximetilcelulose (BR e DR) não apresentam qualquer tipo de depósito.

Tabela 12 - Resultados dos testes de estabilidade efectuados ao vinho branco *Lenda de Dona Maria*.

| Vinho Branco <i>Lenda de Dona Maria</i> | | | | |
|--|-------------|-----------|-----------|-----------|
| | CL | BL | AL | DL |
| Condutividade | 106 μ s | 5 μ s | 6 μ s | 5 μ s |
| Freezer Test | +++ | - | ++ | - |
| Mini-contact | 106 μ s | 5 μ s | 6 μ s | 5 μ s |

CL: – testemunha, AL – est. frio, BL – *Cellogum L*, DL – *Cristab*

A figura 17 ilustra os dados dos testes de estabilidade do vinho branco *Lenda de Dona Maria*.

Figura 17 - Estabilidade do vinho branco *Lenda de Dona Maria*



CL



AL



BL



DL

Pela figura 17 podemos constatar o que se apresenta no quadro acima. Pelo *freezer test* verifica-se que a amostra que apresenta mais depósito é a CL, a amostra AL apesar de se encontrar estável, apresenta algum depósito e as amostras tratadas com carboximetilcelulose (BL e DL) não apresentam qualquer tipo de depósito.

A estabilidade tartárica tem grande importância num vinho, pois à vista do consumidor, um vinho que contenha depósitos é um vinho de fraca qualidade.

É relevante para o produtor que um vinho se encontre estável no momento do engarrafamento.

A diminuição dos valores de condutividade para todos os vinhos, demonstra que houve realmente uma diminuição dos teores de potássio no vinho, visto que a condutividade está relacionada com a quantidade de iões presentes no vinho, em particular o potássio.

O teste do congelador expõe o vinho a condições extremas, na realidade os vinhos não são sujeitos a temperaturas tão baixas (Soares P., *et al*, 2009). Apesar de mostrarem precipitações em vinhos tratados por tratamento clássico, não indicam com fiabilidade que o vinho não se apresenta estável, pois em condições normais o consumidor não irá sujeitar o vinho a condições tão extremas e, portanto o vinho não apresentará este depósito.

Pelos resultados obtidos pode verificar-se que os vinhos se apresentam estáveis com a aplicação dos diferentes tratamentos. No caso do vinho branco *Viognier* e do vinho rosado pode constatar-se que os vinhos se encontram estáveis com a aplicação da carboximetilcelulose, uma vez que a condutividade diminui em comparação com a testemunha e também não apresenta depósito, já no tratamento pelo frio a condutividade também diminui mas o vinho apresenta algum depósito. Para o vinho branco *Lenda Dona Maria* verifica-se que o vinho se encontra estável com a aplicação da carboximetilcelulose, uma vez que a condutividade diminui em comparação com a testemunha, mas no caso não do tratamento pelo frio a condutividade também diminui mas o vinho apresenta depósito.

Em relação aos parâmetros analíticos também se pode afirmar que a adição de carboximetilcelulose não provoca alterações significativas nos vinhos.

2.3.3. Análise sensorial

Nas tabelas seguintes (13, 14 e 15) são apresentadas as médias da análise sensorial dos diversos vinhos, que resultaram de um painel de nove provadores. Os resultados aqui apresentados são as médias após a eliminação de aberrantes, no programa de estatística – *Statistica 6.0*. Os gráficos utilizados para a eliminação de aberrantes, de cada amostra, são apresentados no apêndice I. O tratamento estatístico e a eliminação de aberrantes são importantes, uma vez que depois de efectuadas as médias finais de cada amostra se elimina a média mais distante.

Tabela 13 - Valores de médias para a análise sensorial de vinhos brancos

| | | Vinho Branco – Lenda de Dona Maria | | | |
|--------------------------|---------------|---|-----------|-----------|-----------|
| | | AL | BL | CL | DL |
| Cor | Intensidade | 2,8 | 2,9 | 2,6 | 3,4 |
| | Esverdeado | 1,3 | 1,3 | 1,5 | 1,6 |
| | Palha | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 |
| | Citrino | 2,9 | 3,0 | 2,8 | 3,1 |
| | Dourado | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 |
| Aroma | Intensidade | 3,4 | 3,4 | 3,3 | 3,3 |
| | Frutado | 3,0 | 3,3 | 3,3 | 3,3 |
| | Floral | 2,5 | 3,0 | 1,8 | 2,1 |
| | Vegetal | 1,3 | 1,6 | 2,1 | 1,9 |
| | Mineral | 2,4 | 2,5 | 2,4 | 3,1 |
| | Equilíbrio | 2,5 | 3,0 | 2,3 | 2,6 |
| Sabor | Intensidade | 3,8 | 3,4 | 3,3 | 3,8 |
| | Macio | 2,8 | 3,1 | 2,8 | 3,1 |
| | Ácido | 2,5 | 2,5 | 2,8 | 2,9 |
| | Salgado | 0,9 | 0,8 | 1,4 | 0,9 |
| | Doce | 2,0 | 2,3 | 2,0 | 2,0 |
| | Persistência | 3,4 | 3,4 | 3,1 | 3,5 |
| | Adstringência | 1,9 | 1,9 | 2,6 | 1,9 |
| Apreciação Global | | 15,7 | 15,6 | 15,7 | 16,4 |

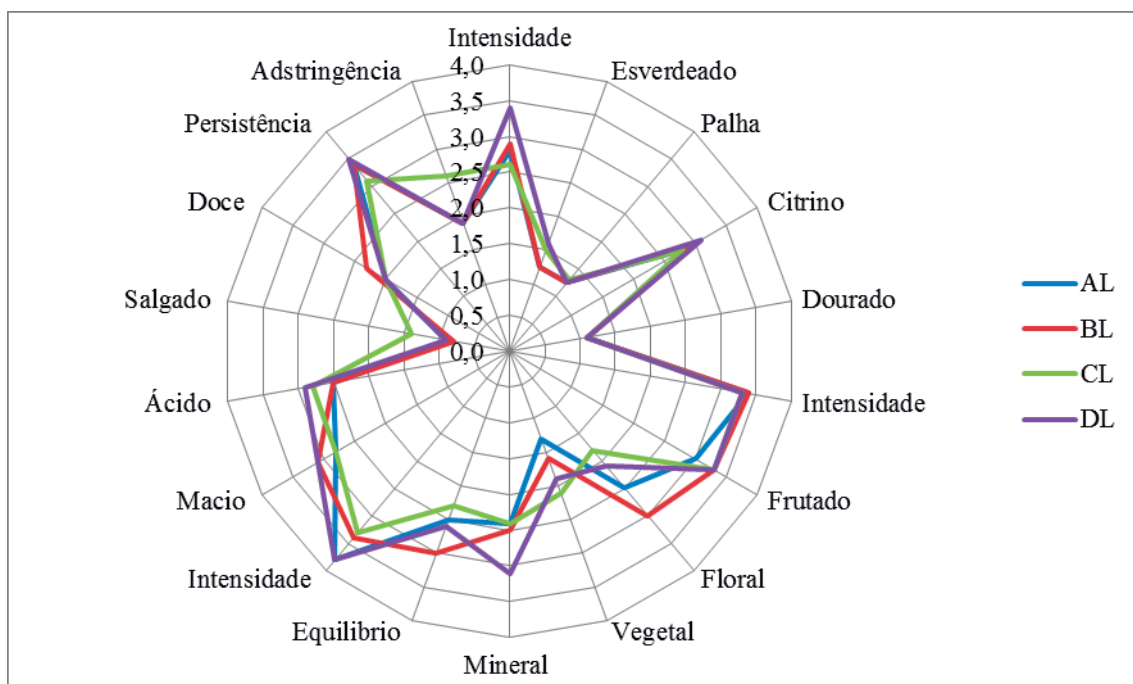


Gráfico 1 - Resultados obtidos pela análise sensorial ao vinho branco *Lenda de Dona Maria*.

AL – Est. frio; BL – Cellogum L; CL – Test.; DL - Cristab

Ao analisar o valor das médias de cada tratamento aplicado ao vinho branco *Lenda Dona Maria* pode verificar-se que para todos os atributos em análise o que obteve maior média foi a amostra DL, excepto na intensidade do aroma em que a melhor média foi para a amostra AL e BL. Como se pode verificar na apreciação global também foi a amostra DL que obteve melhor média.

Tabela 14 - Valores de médias para a análise sensorial de vinhos brancos

| | | Vinho Branco Dona Maria - Viognier | | | |
|--------------------------|---------------|---|-----------|-----------|-----------|
| | | AV | BV | CV | DV |
| Cor | Intensidade | 2,6 | 2,8 | 2,8 | 3,5 |
| | Esverdeado | 1,3 | 1,3 | 1,6 | 1,8 |
| | Palha | 1,3 | 1,3 | 1,4 | 1,3 |
| | Citrino | 3,0 | 3,1 | 2,7 | 3,0 |
| | Dourado | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 |
| Aroma | Intensidade | 3,4 | 3,4 | 3,3 | 3,3 |
| | Frutado | 3,0 | 3,3 | 3,1 | 3,3 |
| | Floral | 2,4 | 3,0 | 1,9 | 2,0 |
| | Vegetal | 1,4 | 1,6 | 1,9 | 1,8 |
| | Mineral | 2,4 | 2,5 | 2,1 | 3,1 |
| | Equilíbrio | 2,5 | 3,0 | 2,0 | 2,6 |
| Sabor | Intensidade | 3,8 | 3,4 | 3,4 | 3,8 |
| | Macio | 2,8 | 3,1 | 2,8 | 3,1 |
| | Ácido | 2,5 | 2,5 | 2,9 | 2,9 |
| | Salgado | 0,9 | 0,8 | 1,2 | 0,8 |
| | Doce | 2,0 | 2,3 | 2,0 | 2,0 |
| | Persistência | 3,3 | 3,4 | 3,2 | 3,5 |
| | Adstringência | 1,9 | 1,9 | 2,4 | 1,9 |
| Apreciação Global | | 15,8 | 15,8 | 16,0 | 16,8 |

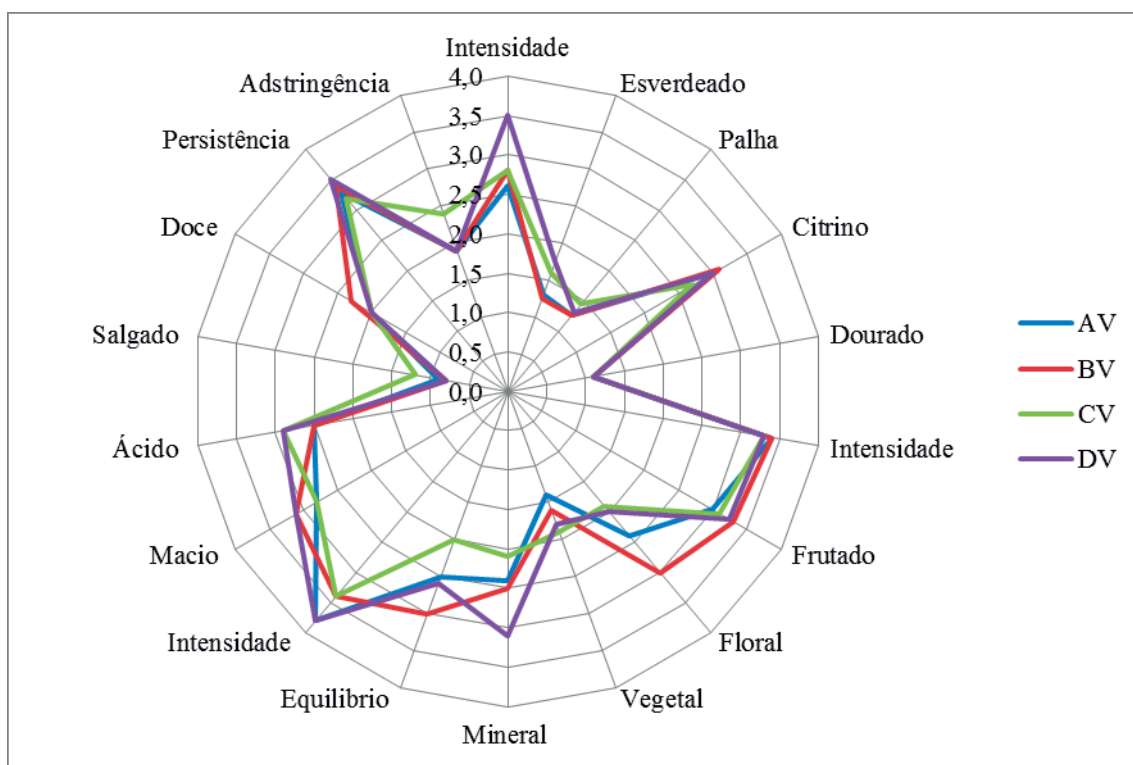


Gráfico 2 - Resultados obtidos pela análise sensorial ao vinho branco *Viognier*

AV – Est. frio; BV– Cellogum L; CV – Test.; DV - Cristab

Ao analisar o valor das médias de cada tratamento aplicado ao vinho branco *Viognier* pode verificar-se que para todos os atributos em análise o que obteve maior média foi a amostra DV, excepto na intensidade do aroma e no atributo floral do aroma, em que a melhor média foi para a amostra AV e BV. Como se pode verificar na apreciação global também foi a amostra DV que obteve melhor média.

Tabela 15 - Valores de médias para a análise sensorial de vinho rosado

| | | Vinho Dona Maria Rosado | | | |
|--------------------------|---------------|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | | AR | BR | CR | DR |
| Cor | Intensidade | 2,8 | 3,0 | 2,9 | 3,3 |
| | Rosado claro | 3,5 | 3,3 | 3,5 | 3,7 |
| | Rosado Escuro | 0,4 | 0,5 | 0,1 | 0,1 |
| | Acastanhado | 0,3 | 0,4 | 0 | 0 |
| Aroma | Intensidade | 3,5 | 3,4 | 3,0 | 3,7 |
| | Frutado | 3,4 | 3,6 | 2,9 | 3,6 |
| | Floral | 1,8 | 1,8 | 2,3 | 2,3 |
| | Vegetal | 1,4 | 1,6 | 1,8 | 1,3 |
| | Mineral | 1,9 | 2,3 | 1,5 | 1,9 |
| | Equilíbrio | 3,1 | 2,9 | 3,0 | 3,9 |
| Sabor | Intensidade | 3,1 | 3,3 | 3,5 | 3,7 |
| | Macio | 2,8 | 2,9 | 2,1 | 2,9 |
| | Ácido | 2,7 | 2,9 | 3,3 | 2,9 |
| | Salgado | 1,0 | 0,9 | 1,1 | 0,6 |
| | Doce | 2,1 | 2,6 | 2,6 | 2,6 |
| | Persistência | 2,9 | 3,0 | 3,4 | 3,9 |
| | Adstringência | 2,4 | 1,9 | 2,0 | 2,0 |
| Apreciação global | | 14,8 | 15,5 | 15,3 | 17,0 |

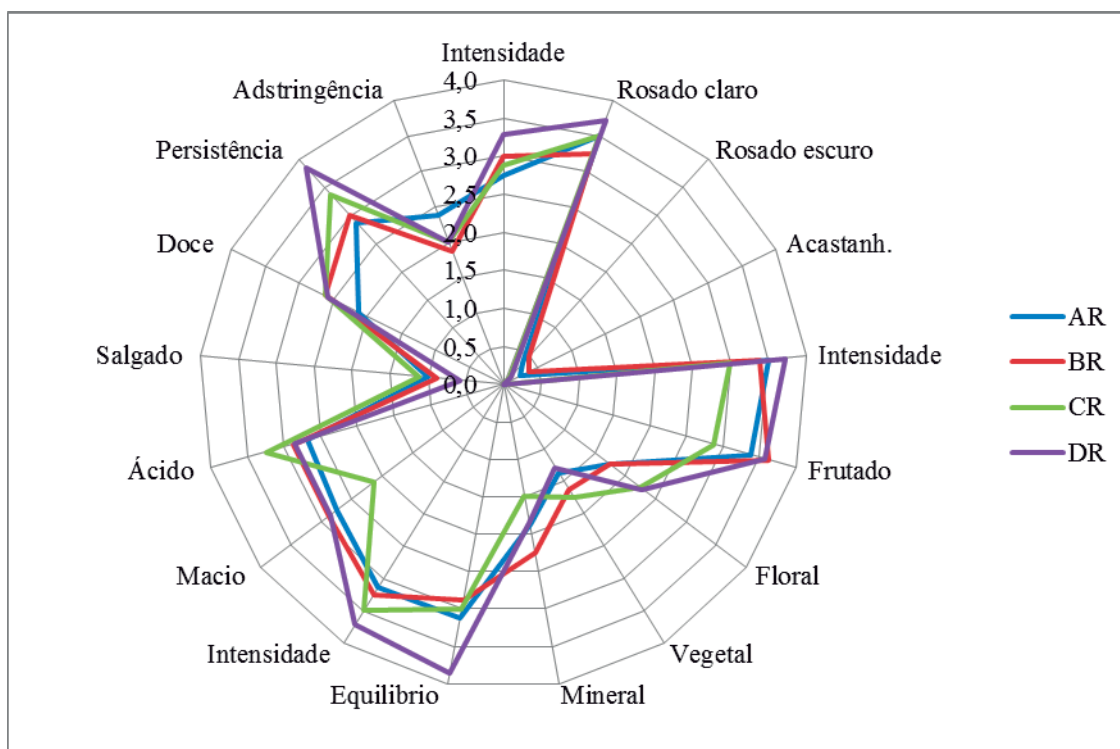


Gráfico 3 - Resultados obtidos pela análise sensorial ao vinho rosado Dona Maria

AR – Est. frio; BR – Cellogum L; CR – Test.; DR - Cristab

Ao analisar o valor das médias de cada tratamento aplicado ao vinho rosado pode verificar-se que para todos os atributos em análise o que obteve maior média foi a amostra DR. Como se pode verificar na apreciação global também foi a amostra DR que obteve melhor média.

Segundo os resultados observados para a análise sensorial efectuada aos vinhos em estudo nas suas respectivas modalidades, podemos notar que as diferenças são pouco relevantes como seria esperado.

Excepto factores como a intensidade e equilíbrio de aroma onde se nota, especialmente nos vinhos brancos um acentuar dos valores para vinhos tratados por carboximetilcelulose comparativamente a um vinho tratado pelo frio. Para todos os vinhos em estudo observou-se um aumento para o aroma frutado e floral com a aplicação da carboximetilcelulose.

2.3.4. Avaliação da estabilidade ao longo do tempo

Para testemunhar a eficácia da CMC ao longo do tempo, foi feita uma análise experimental, em que a um dos vinhos em estudo (vinho rosado) foram adicionados os diferentes aditivos para estabilização tartárica. Os aditivos aplicados ao vinho rosado foi o ácido metatartárico, a goma-arábica e as manoproteínas. Esse mesmo vinho foi analisado com um teste de mini-contacto, um e seis meses depois da aplicação. Esta experiência preliminar serviu para comprovar dados de Comuzzo *et al*, 2010, que refere “as CMC mostram ser capazes de exercer uma ação coloidal protetora análoga à do ácido metatartárico, mas parece sobretudo capaz de manter esta ação pelo menos até 6 meses em média”.

Os gráficos 4 e 5 apresentam os resultados obtidos, respectivamente.

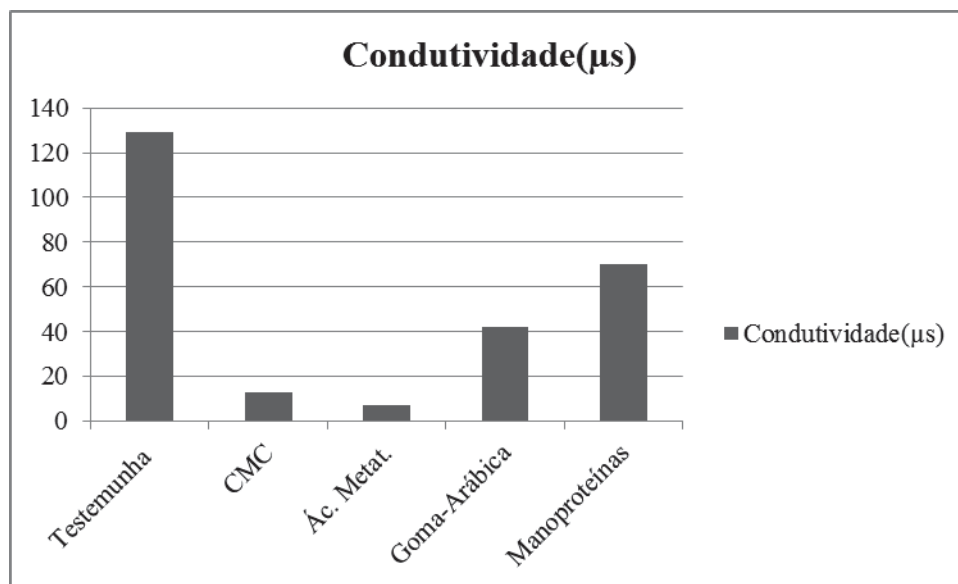


Gráfico 4 - Eficácia de CMC após um mês

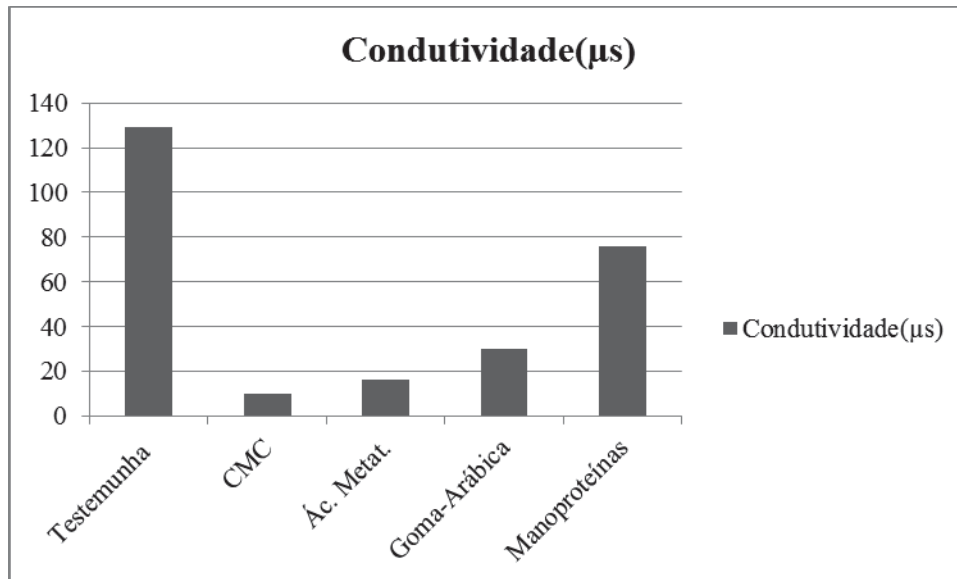


Gráfico 5 - Eficácia de CMC após seis meses

Pela análise dos gráficos, da eficácia da CMC ao longo do tempo pode verificar-se que a carboximetilcelulose não perde a sua eficácia depois de adicionada aos vinhos, quer um ou seis meses depois. Podemos verificar isso, pelo facto de não existirem diferenças notórias na condutividade da amostra.

A goma-arábica e as manoproteínas foram significativamente menos activas. Pelo gráfico verifica-se que após um mês da aplicação de manoproteínas a condutividade é de 65 μs e após seis meses é de 78 μs , logo se a condutividade aumenta, a amostra esta menos estável.

O efeito coloidal protector da CMC manteve-se o mesmo ao longo dos seis meses de conservação dos vinhos, contrariamente ao ácido metatartárico, que parece ter perdido a sua eficácia certamente após as hidrólises.

2.4. Comparação de custos entre os diferentes tratamentos

2.4.1. Custos da estabilização pelo frio

O tratamento dos vinhos pelo método tradicional, e mais utilizado na maioria das adegas, consiste em baixar a temperatura do vinho até temperaturas próximas do seu ponto de congelação, durante um tempo que pode durar até 15 dias.

Este tratamento traz custos elevados em gastos energéticos e mão-de-obra, podendo atingir até 50% dos custos totais com o vinho antes do engarrafamento (Nunes, 2011).

Uma vez que a adega onde foi realizado o estudo não possui um equipamento próprio para estabilização pelo frio, recorre-se a uma empresa exterior de prestação de serviços. Para calcular os custos na estabilização pelo frio utilizou-se a tabela de preços da empresa de prestação de serviços, que são calculados de acordo com as quantidades a tratar. Por cada deslocação à adega a empresa de prestação de serviço cobra 215€ e por cada mudança de vinho, mais 75€ não incluídos nos preços de estabilização.

As tabelas 16 e 17 mostram as quantidades de vinho a estabilizar e o preço unitário, respectivamente.

Tabela 16 - Quantidade de vinhos a estabilizar

| Vinho | Quantidade (L) |
|------------------------------|-----------------------|
| <i>Rosado Dona Maria</i> | 15000 |
| <i>Dona Maria - Viognier</i> | 15000 |
| <i>Lenda de Dona Maria</i> | 20000 |

Tabela 17 - Preço unitário da energia eléctrica, água e consumíveis na estabilização pelo frio

| | Preço Unitário | Consumo | Total |
|--------------------------------|-----------------------|------------------------|--------------|
| Energia Eléctrica | 0,15€/hl | 1,77 kwh/hl | 0,27€/hl |
| Água | 1,52€/m ³ | 0,04m ³ /hl | 0,06€/hl |
| Terras na Estabilização | 0,0015€/L | - | - |
| Estabilização tartárica | 0,0325€/L | - | - |
| Filtração | 0,0160€/L | - | - |
| Mudança de vinho | 75€ por cada mudança | - | - |

Uma vez que estão em estudo três vinhos diferentes, é necessário calcular os custos de estabilização para cada um deles. Cada mudança de vinho tem um custo de 75€, tendo em conta que são duas mudanças, vai acrescer mais 150€. Pode amortizar-se esse custo, dividindo-o pelos três vinhos.

Tabela 18 - Custos dos consumíveis utilizados na estabilização pelo frio

| | Custos/hL | Vinho Rosado | Dona Maria <i>Viognier</i> | <i>Lenda Dona Maria</i> |
|------------------------------------|-------------------------|---------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| Energia Eléctrica | 0,27€/hl | 40,50€ | 40,50€ | 54€ |
| Água | 0,06€/hl | 9€ | 9€ | 12€ |
| Terras na Estabilização | 0,0015€/L | 22,5€ | 22,5€ | 30€ |
| Estabilização tartárica | 0,0325€/L | 487,5€ | 487,5€ | 650€ |
| Filtração | 0,0160€/L | 240€ | 240€ | 320€ |
| Mudança de vinho | 75€ por cada mudança | 50€ | 50€ | 50€ |
| Total | - | 849,50€ | 849,50€ | 1116€ |

2.4.2. Custos da estabilização pela adição de CMC

Para cada um dos vinhos a tratar foi adicionado 150ml de CMC. A tabela a seguir mostra os custos para cada um dos produtos CMC.

Tabela 19 - Custo da estabilização pela adição de CMC

| Produto | Preço Unitário | Consumo | Total |
|--------------------------|-----------------------|----------------|--------------|
| <i>Cellogum L</i> | 3,15€/l | 0,15L/hl | 70,87€ |
| <i>Cristab CG</i> | 3,70€/l | 0,15L/hl | 83,25€ |

Depois de analisar as tabelas acima, pode verificar-se que a estabilização pela adição de carboximetilcelulose é um método muito mais económico do que a estabilização tartárica pelo frio.

Conclusão

Após a realização deste trabalho, apresentam-se em seguida as principais conclusões que podem ser retiradas dos resultados obtidos.

A aplicação de CMC para a estabilização tartárica dos vinhos provou ser uma técnica fiável.

Nos ensaios realizados com tratamento por CMC a vinhos brancos e ao vinho rosado, os resultados indicam que ficaram, realmente, estabilizados e sem risco de precipitações futuras. Para além disso, segundo os resultados obtidos para diversos parâmetros, não provoca alterações relevantes ao vinho.

A realização de testes como o mini-contact e condutividade permitiram observar que os vinhos se encontravam estáveis. O teste do congelador apresentou resultados contraditórios em alguns vinhos porque é um teste extremo e portanto, com resultados por vezes inconclusivos.

Em termos económicos pode-se concluir que a aplicação de CMC é o método mais económico, uma vez que para a estabilização tradicional tem que se recorrer a uma empresa de prestação de serviço, para alugar o equipamento, o que faz com que este método se torne muito dispendioso.

Em relação à análise sensorial pode-se observar, pelos resultados obtidos para ambos os tratamentos, que foram mantidas as características organolépticas dos vinhos para as diferentes modalidades, visto que as diferenças notadas pelo painel de prova não são notórias. Pode-se concluir que vinhos sujeitos a tratamento por adição de CMC não sofrem alterações organolépticas em comparação com vinhos sujeitos a um tratamento mais tradicional, pelo frio, em algum dos casos a aplicação de carboximetilcelulose favorece certos atributos organolépticos.

De um modo geral pode concluir-se que o objectivo do trabalho foi atingido, verificou-se que a aplicação de CMC para a estabilização tartárica é um método eficaz e muito mais económico em comparação com o método de estabilização tradicional.

Bibliografia

Andrade, M. (2012). *Estabilização tartárica – controlo e processos*. Comissão Vitivinícola Regional do Tejo. Acedido em 12 de Dezembro de 2012 em http://www.cvrtejo.pt/dlds/6-Estabilizacao_tartarica_Mario_Andrade.pdf

Cameira dos Santos P., Pereira J., Gonçalves O.M., Simões F., de Pinho M. N. (2000). *Ensaio de estabilização tartárica em vinhos portugueses: Estudo comparativo da electrodiálise e de um método tradicional*. Ciência Tec. Vitiv: 15, 95–108.

Codex Enologique International (2011). Organisation Internationale de la vigne et du vin. Paris

Comuzzo, P., Tat, L., Brotto, L., Scala, A., Battistutta, F., Zironi, R. (2010). *Utilização da carboximetilcelulose em enologia – Solubilização e efeito coloidal protetor em comparação com outros aditivos*. Acedido em 27 de Novembro de 2012, em www.infowine.com

Correia, C. (2011). *Espectroscopia de infravermelho na análise de mostos e vinhos*. Departamento de química – Universidade de Aveiro. Aveiro.

Curvelo-Garcia, A. S. (1988). *Controlo de qualidade nos vinhos. Química enológica. Métodos analíticos*. Lisboa.

Curvelo-Garcia A.S. (2005). *Práticas Enológicas Internacionalmente Reconhecidas*. Ciência Téc. Vitiv. Acedido em 25 de Março de 2013 em <http://www.scielo.oces.mctes.pt/pdf/ctv/v20n2/v20n2a03.pdf>.

Depomark, Lda. Depósitos e Máquinas. Acedido em 16 de Novembro de 2013 em <http://depomak.com/fotos/index/30/?op=7>

Enartis, Portugal. (2010). *Cellogum – nova ferramenta para a estabilidade tartárica*. Acedido em 22 de Novembro de 2012, em <http://www.enartis.com.pt/index.cfm?mode=prodotti&id=32>

Flanzy, C. (2002). *Enología: Fundamentos Científicos y Tecnológicos*. Mundi Prensa. Madrid.

Greef, A., Robillard, B., Toit, W. (2012). *Short- and long-term efficiency of carboxymethylcellulose (CMC) to prevent crystal formation in South African wine*. Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment: 29:9, 1374-1385. Acedido em <http://dx.doi.org/10.1080/1944049.2012.694122> em 6 de Fevereiro de 2013.

Garzón, M., (2011). *Estabilização tartárica de vinhos produzidos na Serra Gaúcha através da electrodiálise*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Escola de Engenharia. Porto Alegre. Acedido em <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/32634> em 6 de Setembro de 2013.

López-Cordón, E. (2010). *El papel de las manoproteínas – Elaboración de vinos de calidad*. Acedido em <http://www.agrovin.com/agrv/index.php/web/documentacion/articulos> em 29 de Maio de 2013.

Merck, 2013. RQflex 10 Reflectoquant. Acedido a 12 de Novembro em http://www.merckmillipore.com/portugal/chemicals/reflectometer/MDA_CHEM-116970/p_BDGB.s1Lvs8AAAEWm.IfVhTI

Montounet, M., Bouisson, D., Escudier J., (2010). *Efeitos do tratamento de estabilização tartárica dos vinhos tintos através de uma goma de celulose (carboximetilcelulose)*. Acedido em 27 de Novembro de 2012, em www.infowine.com

NP 2139 (1987). *Norma portuguesa para Determinação do teor de acidez total*. Instituto Português da Qualidade. Lisboa

NP 2140 (1987). *Norma portuguesa para Determinação da acidez volátil*. Instituto Português da Qualidade. Lisboa

NP 4258 (1993). *Análise sensorial. Diretivas gerais para a concepção dos locais apropriados para análise*. Instituto Português da Qualidade. Lisboa.

Nunes, M. (2011). *A Electrodiálise na Estabilidade Tartárica dos Vinhos - Comparação com o Método Clássico*. Instituto Superior de Agronomia – Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa.

- Peynaud, E. (1993) *Conhecer e trabalhar o vinho*. Litexa Editora, Lda. Lisboa.
- Pereira, O. (2008). *A electrodiálise aplicada à estabilização tartárica dos vinhos verdes – Perspectiva de 10 anos de utilização da electrodiálise nos vinhos verdes*. Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas – Divisão de vitivinicultura. Acedido em 11 de Dezembro de 2012 em www.vinhoverde.pt/pt/noticiasfrescas/electrodialise/electroevag.ppt
- Proenol, (2008). *Estabilização tartárica – Cristab GC*. Acedido a 5 de Fevereiro de 2013 em http://www.proenol.pt/catalogue.ud121?cat0_oid=-664&cat1_oid=-677&oid=75105
- Rakine, B. (1997). *Manual práctico de enología*. Editorial Acribia. Zaragoza
- Regulamento (CE) N.º 491/2009 do conselho de 25 de Maio de 2009 que altera o Regulamento (CE) N.º 1234/2007 que *estabelece uma organização comum dos mercados agrícolas e disposições específicas para certos produtos agrícolas (Regulamento «OCM única»*. Anexo III.
- Rhein O., Neradt F. (1979). *Tartrate stabilisation by the contact process*. American Journal of Enology and Viticulture: 30, 265.
- Ribèreau-Gayon, P. D.; Donèche, B.; Lonvaud, A. (2006). *Handbook of Enology: The Microbiology of Wine and Vinifications*. 2nd ed.; John Wiley & Sons, Ltd, Vol. 1.
- Ribereau-Gayon P., Glories, Y., Maujean, A., Dubordieu, D. (2006). *Handbook of Enology - The Chemistry of Wine. Stabilization and Treatments*. Dunod, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Ltd. West Sussex, England, 1-39, 339-351.
- Ribereau-Gayon J., Peynaud E., Ribereau-Gayon P., Sudraud P. (2004). *Traité d'Œnologie. Sciences et techniques du vin*. Dunod. Paris.
- Soares P., Geraldés V., Fernandes C., Cameira dos Santos P., e de Pinho M.N., (2009). *Wine Tartaric Stabilization by Electrodialysis: Prediction of Required Deionization Degree*. American Journal of Enology and Viticulture: 60(2) ,183-188.

Rhein O., Neradt F. (1979). *Tartrate stabilisation by the contact process*. American Journal of Enology and Viticulture: 30, 265.

Ribéreau-Gayon, P. D.; Donèche, B.; Lonvaud, A. (2006). *Handbook of Enology: The Microbiology of Wine and Vinifications*. 2nd ed.; John Wiley & Sons, Ltd, Vol. 1.

Ribereau-Gayon P., Glories, Y., Maujean, A., Dubordieu, D. (2006). *Handbook of Enology - The Chemistry of Wine. Stabilization and Treatments*. Dunod, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Ltd. West Sussex, England, 1-39, 339-351.

Ribereau-Gayon J., Peynaud E., Ribereau-Gayon P., Sudraud P. (2004). *Traité d'Œnologie. Sciences et techniques du vin*. Dunod. Paris.

Soares P., Geraldés V., Fernandes C., Cameira dos Santos P., e de Pinho M.N., (2009). *Wine Tartaric Stabilization by Electrodialysis: Prediction of Required Deionization Degree*. American Journal of Enology and Viticulture: 60(2) ,183-188.

Apêndice I

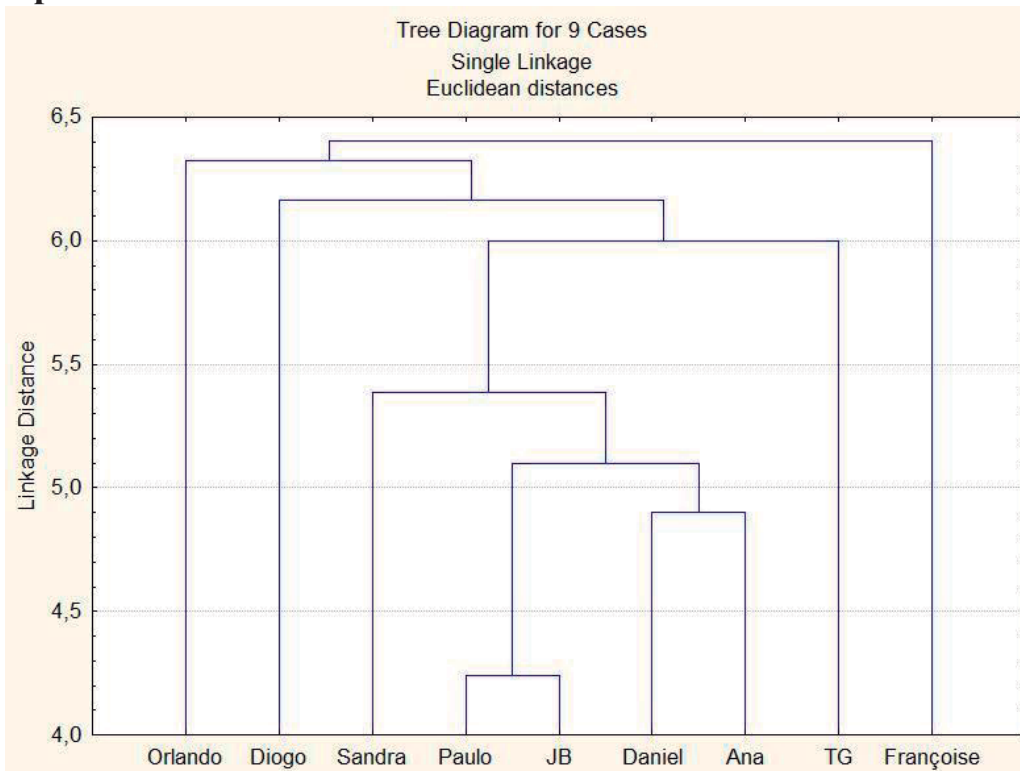


Gráfico 6 - Gráfico para eliminação de aberrantes da amostra AL

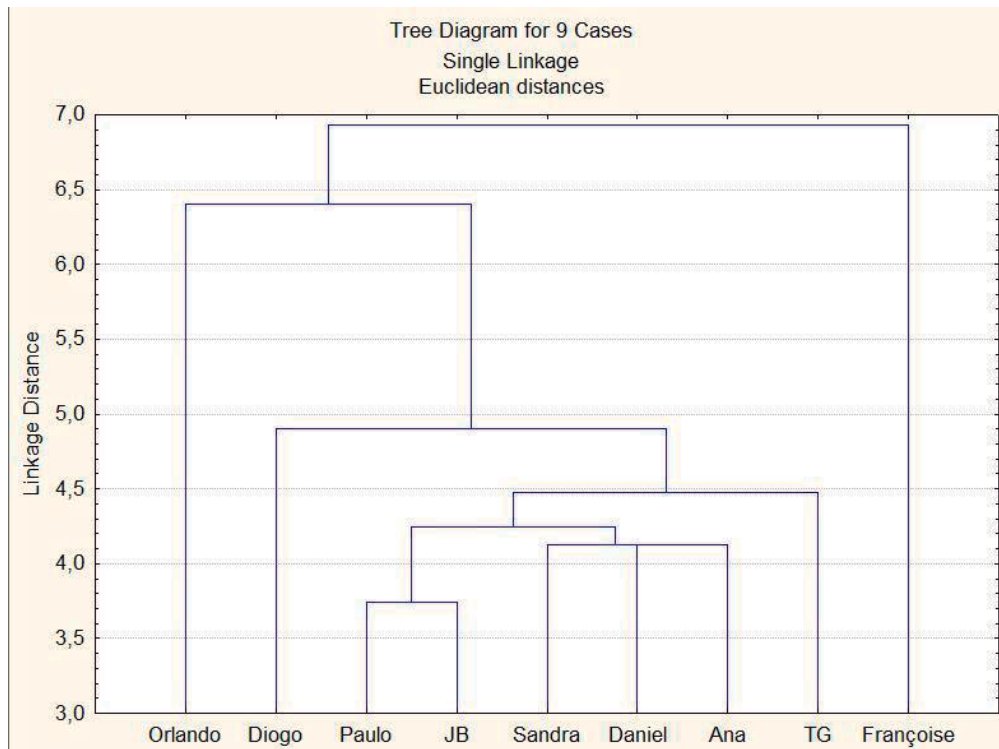


Gráfico 7 - Gráfico para eliminação de aberrantes da amostra BL

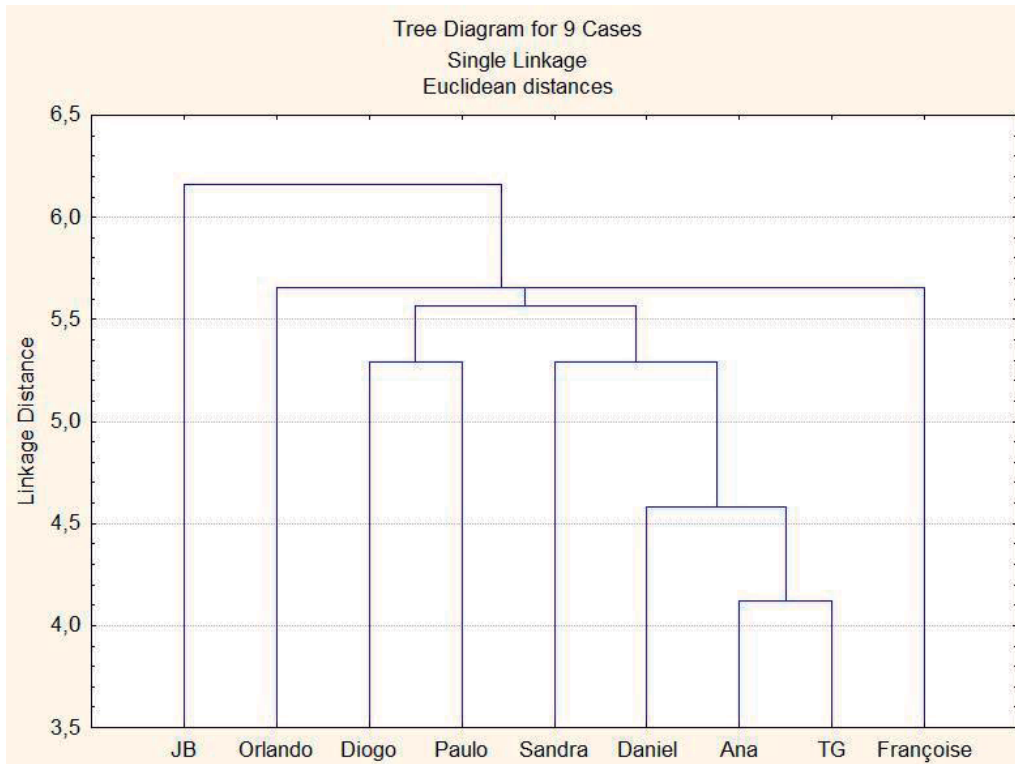


Gráfico 8 - Gráfico para eliminação de aberrantes da amostra CL

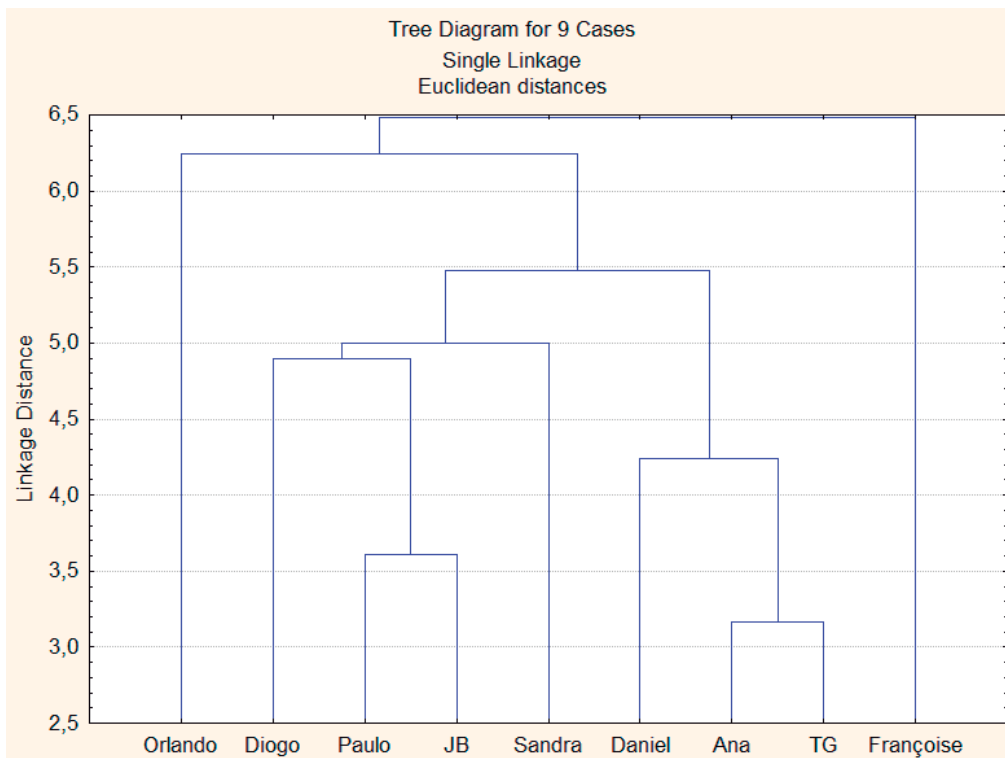


Gráfico 9 - Gráfico para eliminação de aberrantes da amostra DL

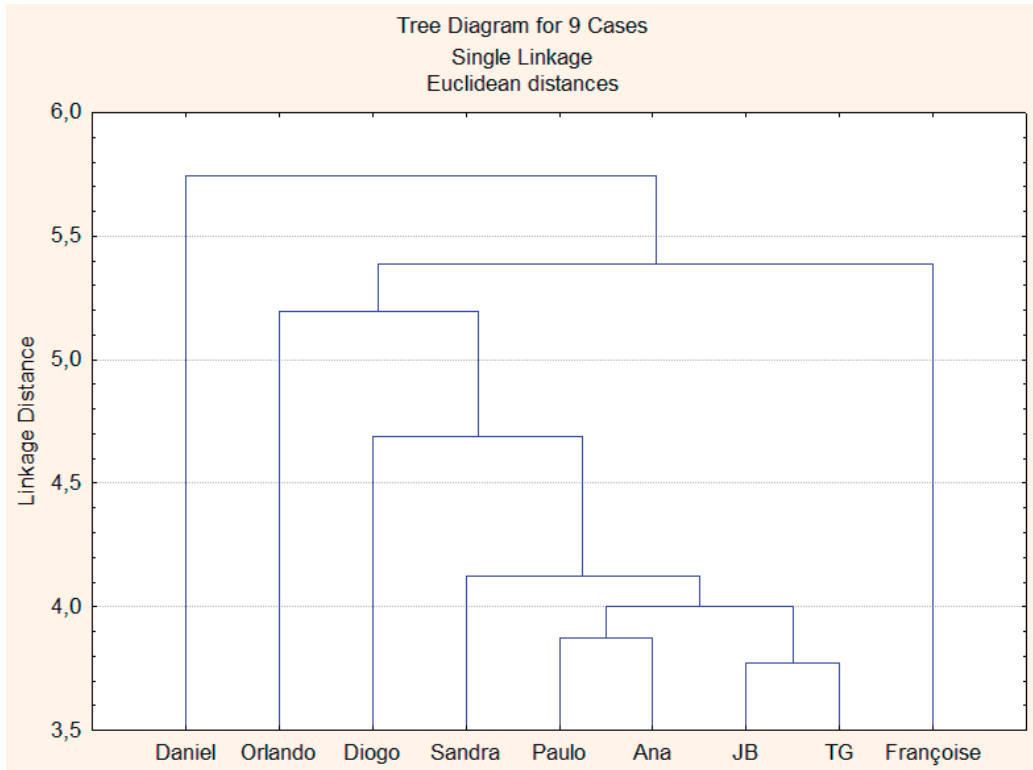


Gráfico 10 - Gráfico para eliminação de aberrantes da amostra AR

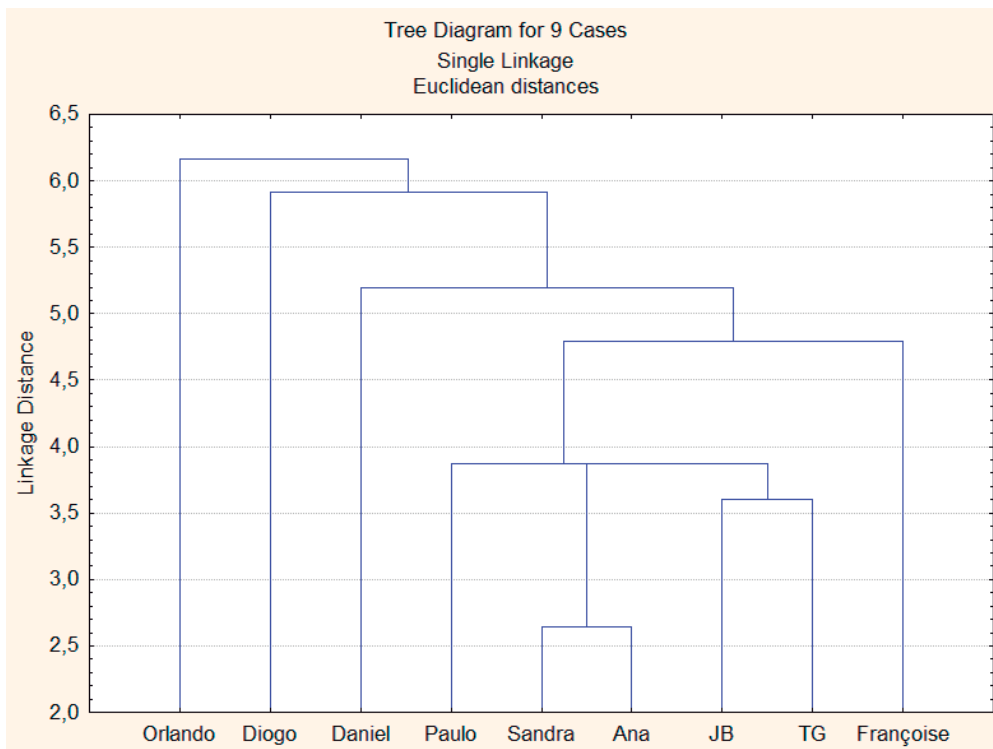


Gráfico 11 - Gráfico para eliminação de aberrantes da amostra BR

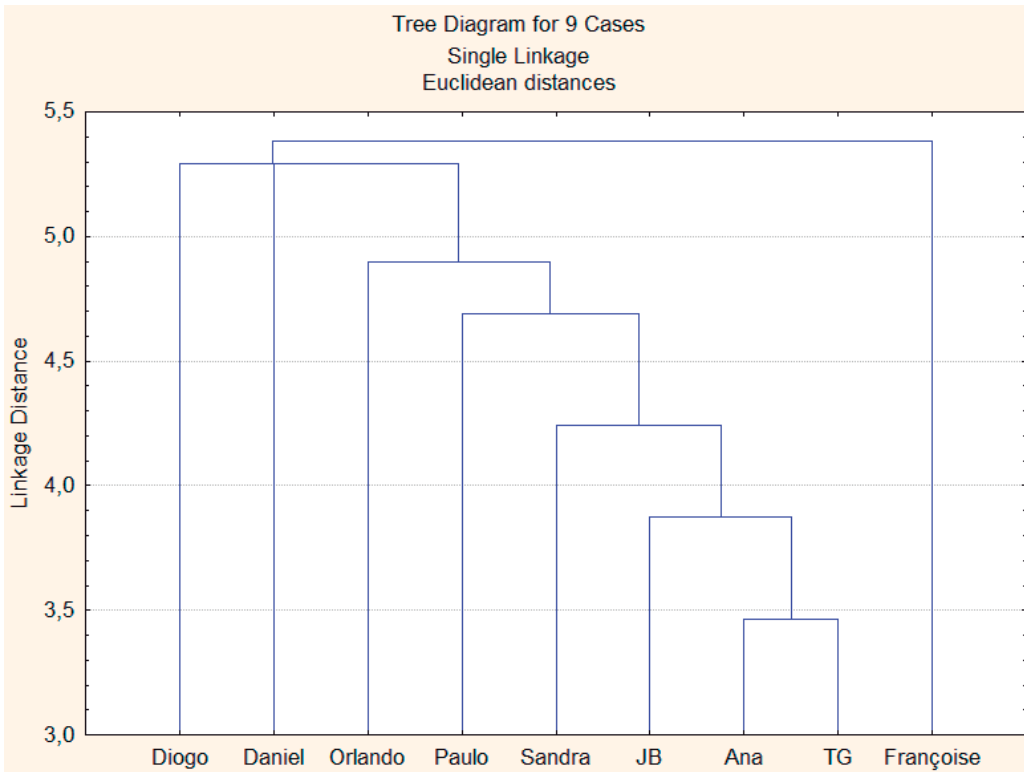


Gráfico 12 - Gráfico para eliminação de aberrantes da amostra CR

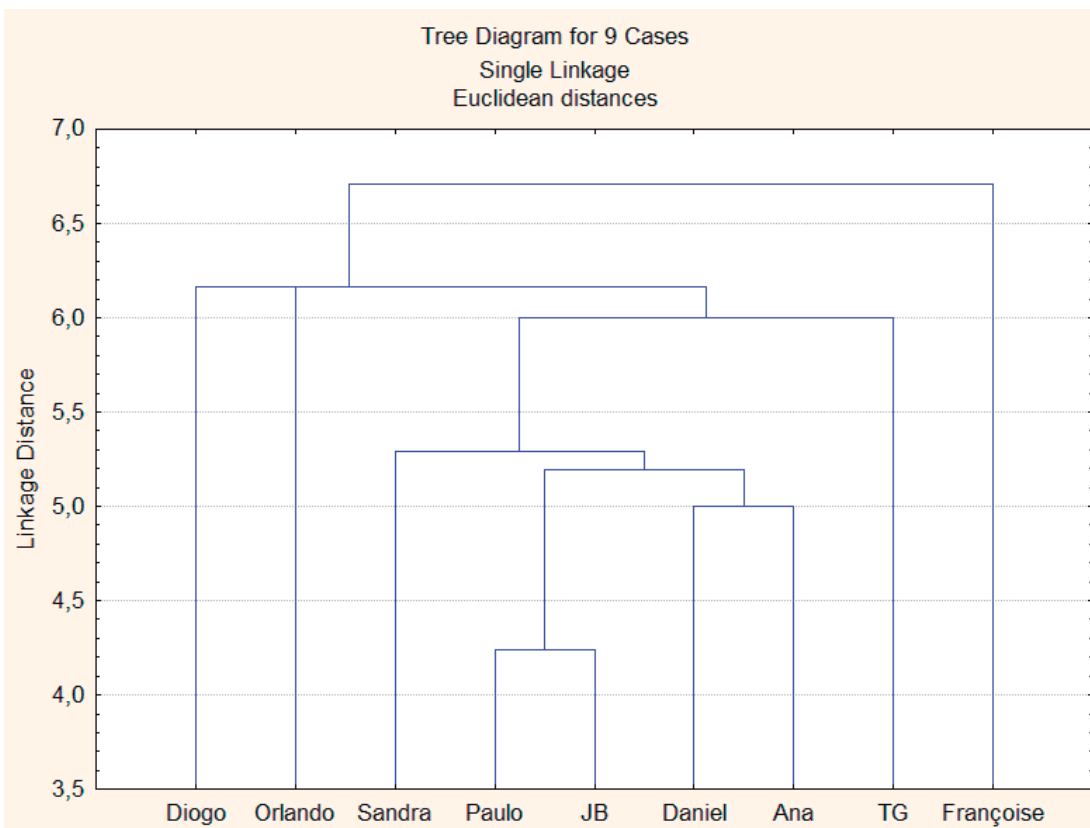


Gráfico 13 - Gráfico para eliminação de aberrantes da amostra DR

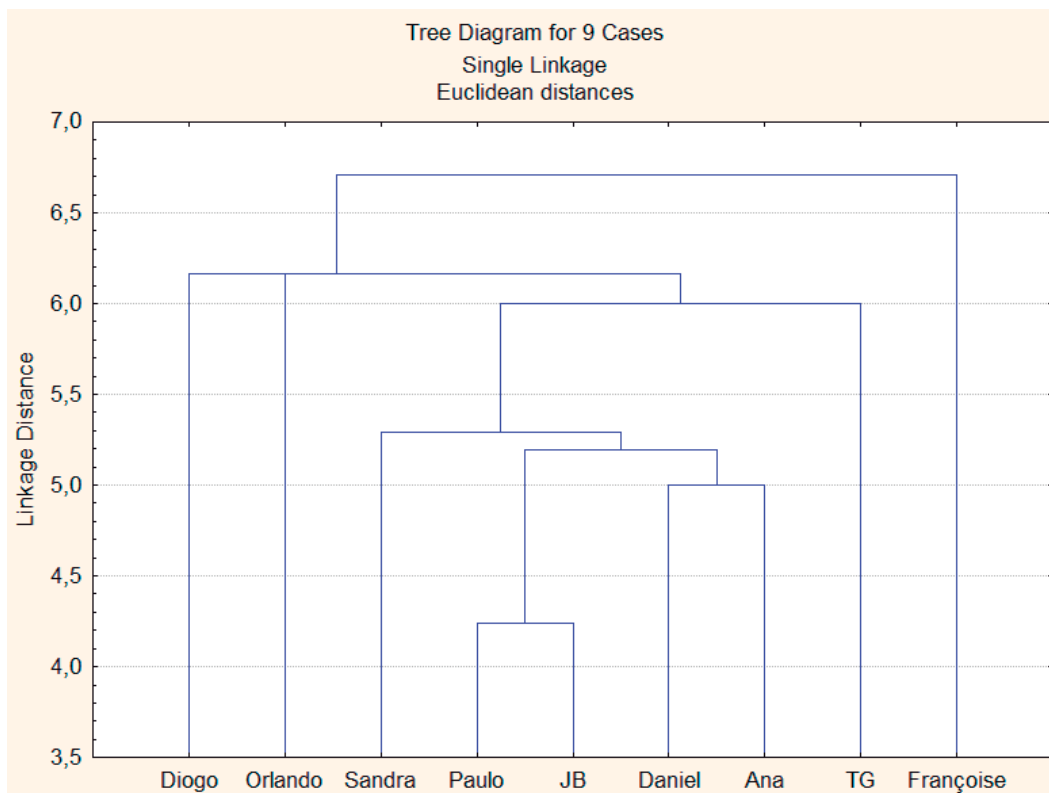


Gráfico 14 - Gráfico para eliminação de aberrantes da amostra AV

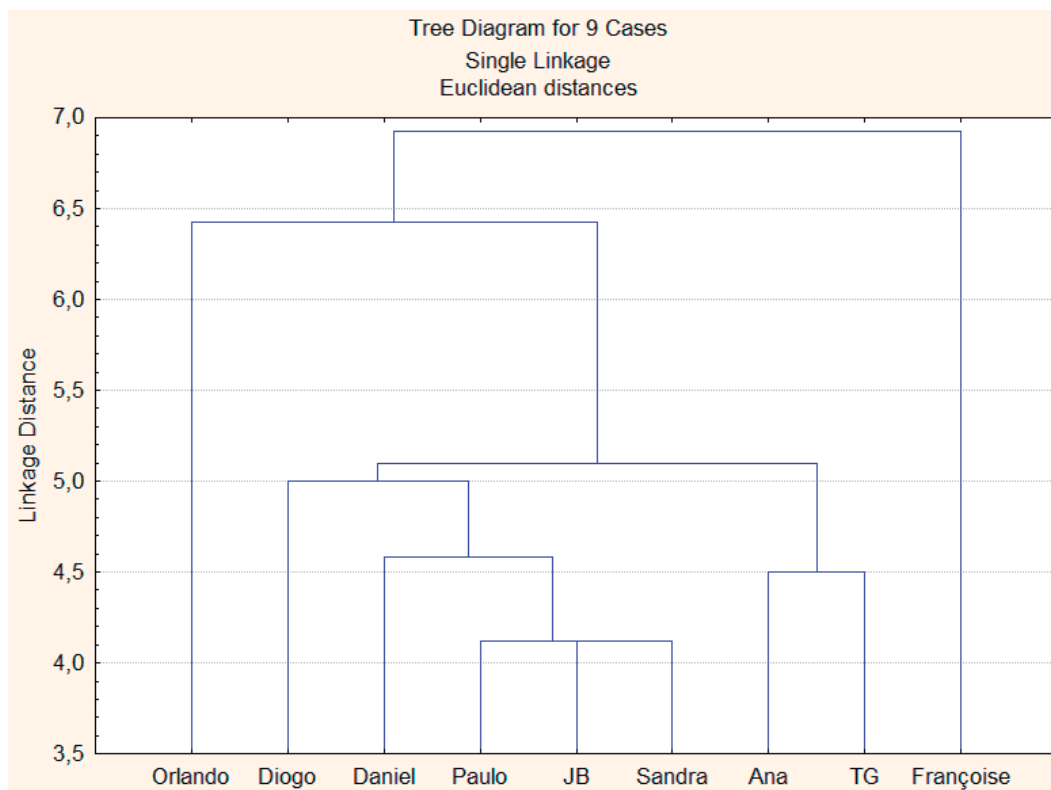


Gráfico 15 - Gráfico para eliminação de aberrantes da amostra BV

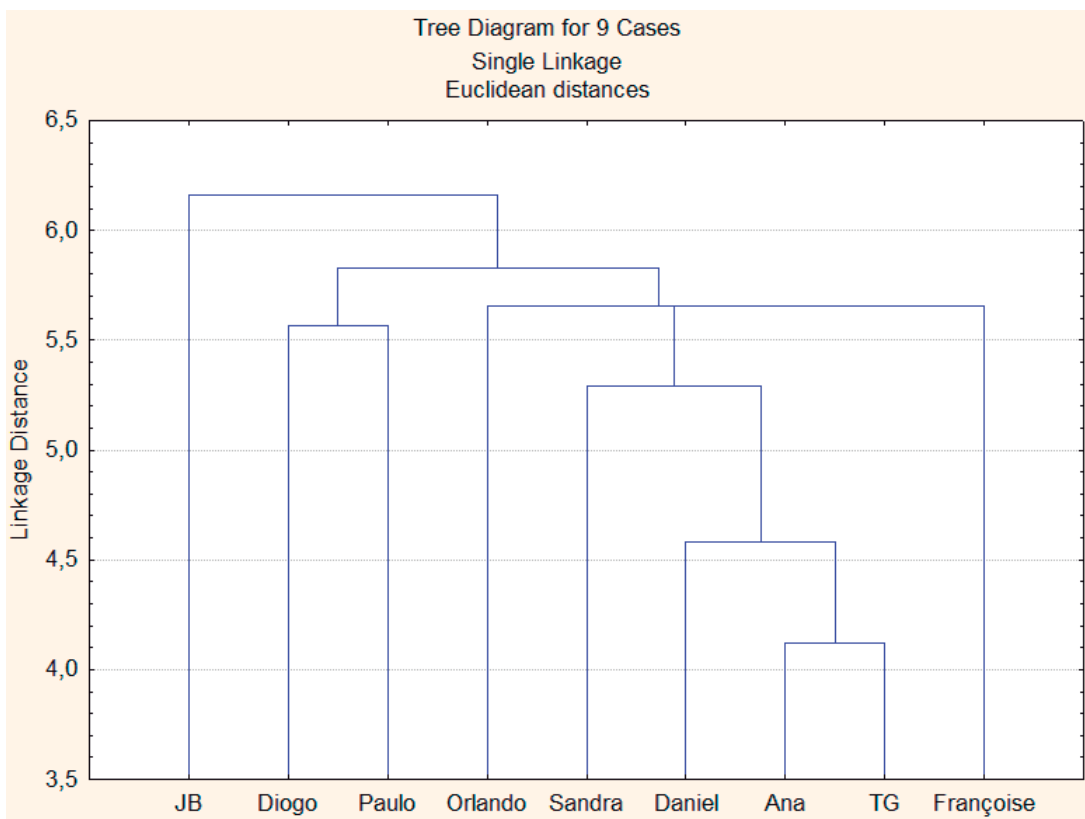


Gráfico 16 - Gráfico para eliminação de aberrantes da amostra CV

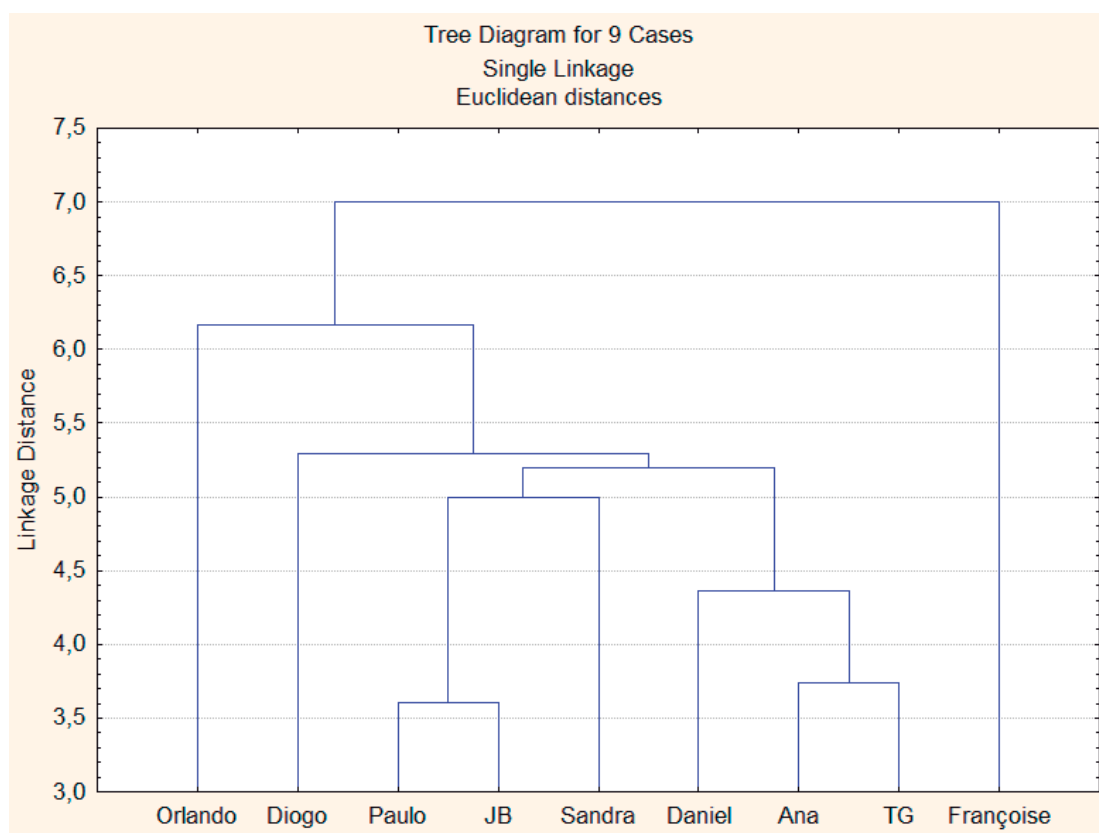


Gráfico 17 - Gráfico para eliminação de aberrantes da amostra DV