



CATÓLICA
UNIVERSIDADE CATÓLICA PORTUGUESA | PORTO
Escola Superior de Biotecnologia

**ESTABILIZAÇÃO TARTÁRICA DE VINHOS TINTOS
POR COMBINAÇÃO DE
NANOFILTRAÇÃO E PERMUTA CATIONICA**

Tese apresentada à Escola Superior de Biotecnologia da Universidade Católica Portuguesa
para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia do Vinho

por

Mário Jorge Caldeira Andrade

Junho de 2012



CATÓLICA
UNIVERSIDADE CATÓLICA PORTUGUESA | PORTO
Escola Superior de Biotecnologia

**ESTABILIZAÇÃO TARTÁRICA DE VINHOS TINTOS
POR COMBINAÇÃO DE
NANOFILTRAÇÃO E PERMUTA CATIONICA**

Tese apresentada à Escola Superior de Biotecnologia da Universidade Católica Portuguesa
para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia do Vinho

Por

Mário Jorge Caldeira Andrade

Sob orientação de

José António Couto

Maria da Conceição Hoog

Junho de 2012

RESUMO

A precipitação tartárica em é um fenómeno natural e imprevisível. Por isso no processo de produção dos vinhos tintos, brancos e rosés, é sempre incluída a estabilização tartárica antes do engarrafamento. A permissão de utilização de permutadores catiónicos, desde 2009, através do Reg. (CE) Nº 606/2009, vem abrir um novo campo de acção nos processos de estabilização tartárica.

A implementação de um sistema de estabilização tartárica versátil, utilizando equipamentos que tenham outras aplicações, de fácil diagnóstico e controlo, com um impacto organoléptico mínimo e de baixo custo, é sem dúvida atraente. A possibilidade de recorrermos à nanofiltração, para obtenção de um permeado "rico" em potássio para a permuta catiónica, é um processo mais respeitador das qualidades organolépticas do vinho. Assim, este trabalho teve como objectivo estudar a combinação da nanofiltração com permuta catiónica do permeado para a estabilização tartárica de vinhos tintos.

Foi estudado o comportamento de quatro resinas catiónicas, Pentacque Stab e Dowex Monosphere 88, AEB e Amberjet 1200H, em permuta com uma solução modelo rica em potássio, não se encontrando diferenças notórias entre elas. Durante as seis horas (48bv) que durou a permuta, nunca se atingiu a saturação.

Os ensaios de estabilização tartárica por consociação de nanofiltração e permuta catiónica, permitiram concluir que este processo é eficaz. O acompanhamento do processo é efetuado pela monitorização da diminuição da condutividade do vinho até ao valor pretendido. Verificou-se uma diminuição do teor de potássio superior à de cálcio, devido á relativa impermeabilidade da membrana de nanofiltração, Trisep 4040 XN45 TSF, a este. A acidez total subiu e o pH desceu, resultando uma nítida acidificação do vinho, com consequências sobre a Tonalidade, que ficou mais vermelha, e a Intensidade Corante, que aumentou. O valor do Índice de Polifenóis Totais, taninos e antocianas não foi alterado, significando que não houve passagem destas moléculas através da membrana.

A prova dos vinhos ensaiados mostrou que são significativamente diferentes do vinho testemunha e do vinho permutado diretamente nas resinas. Verificou-se também que os vinhos ensaiados foram preferidos pelos provadores, apesar do aumento de acidez, que referiram possuir uma maior nitidez de aroma. O vinho do ensaio de permuta direta não mostrou uma diferença significativa em relação ao vinho testemunha.

Este processo, apesar de ser mais caro e de maior investimento que a permuta catiónica direta, exige um investimento inferior à eletrodialise e à estabilização pelo frio. Por outro lado, é um equipamento bastante versátil que pode permitir realizar outras operações, tal como a desalcoolização e a remoção de *off-flavours*.

ABSTRACT

Tartrate precipitation of wine is a natural and unpredictable phenomenon. So in the production of red white and rosé wines is always included a tartaric stabilization step before bottling. The permission for using cation exchangers, since 2009, Reg (EC) N° 606/2009, has opened a new field of action in the processes of tartaric stabilization.

The implementation of a non expensive and versatile system for tartaric stabilization, using equipment which can also be used for other applications, with a minimum impact on wine sensory properties is certainly appealing. This work aims to study the application of nanofiltration in association with cation exchange of the potassium rich permeate for the tartaric stabilization of red wine.

The comparison of the behavior of four cationic resins, Dowex Monosphere 88, Pentacque Stab, AEB and Amberjet 1200H, in exchange of a model solution rich in potassium, did not show any noticeable differences. None of the resins reached the saturation point in the 6 hours time course of the assays.

The tartaric stabilization results obtained from the combination of nanofiltration with cation exchangers, showed that this process is effective. The decrease in the conductivity of wine was monitored until the intended value was reached. There was a reduction in the potassium content considerably greater than that of calcium, due to the relative impermeability of the nanofiltration membrane, Trisep XN45 TSF 4040, to calcium. The total acidity increased and the pH decreased, resulting in a sharp acidification of the wine and an impact on the tonality (more red) and on the Color Intensity (higher). The value of the Index of Total Polyphenols, tannins and anthocyanins didn't change, meaning that these molecules did not pass through the membrane used in the nanofiltration.

The tasting assays performed showed that the treated wines were significantly different from the control wine and from a wine directly exchanged on the resins. Despite the increase in acidity, the treated wines were preferred by the panel, due to a cleaner and more clear flavour. The control wine did not show a significant difference when compared to the wine directly exchanged on the resins.

The stabilization process described above, although being more expensive and requiring a bigger investment than the direct cation exchange, requires less investment than the electro dialysis and the cold stabilization. On the other hand, it is a very versatile device which can enable operations such as the dealcoholization and *off-flavors* removal, among others.

AGRACECIMENTOS

Quero agradecer à Escola Superior de Biotecnologia, por me ter aceitado como aluno de mestrado.

Ao Doutor José António Couto e à Doutora Maria da Conceição Hoog, pela ajuda, disponibilidade e apoio que me concederam ao longo deste trabalho.

Ao Eng.º João Portugal Ramos, pela amizade e apoio de muitos anos.

À Falua Sociedade de Vinhos SA., pelo apoio e meios que me facilitaram, sem os quais não seria possível realizar este trabalho.

Ao Ruben Emanuel, estagiário da Escola Superior Agrária de Santarém, pela ajuda e dedicação na execução dos ensaios.

À PLAMES, pela cedência da coluna de resinas Pentacque e apoio logístico.

Ao Eng.º Ari de Mar,i pela cedência das resinas AEB e apoio prestado.

Ao Eng.º André Meireles, pela cedência das resinas Dowex Monosphere 88 e apoio prestado

Ao Sr. Inácio Dias, pela cedência das resinas Amberjet 1200H e apoio prestado

À CVR Tejo, pela amabilidade na cedência da Sala de Provas e apoio logístico das mesmas.

À Câmara de Provadores da região Tejo e ao Eng.º Nuno Falcão, pelo apoio prestado na prova dos vinhos.

À Doutora Helena Mira, pelo apoio e amabilidade prestada ao longo deste trabalho.

Ao Doutor Paulo Cameira dos Santos, pelo apoio e amabilidade prestada ao longo deste trabalho.

À Professora Maria Norberta Correia de Pinho, pelo apoio e amabilidade prestada ao longo deste trabalho.

ÍNDICE

1-INTRODUÇÃO	Pág.3
1.1-OBJECTIVO DO TRABALHO	Pág.3
1.2-CONSTITUIÇÃO ÁCIDA DO VINHO (O ÁCIDO TARTÁRICO E O ÁCIDO MÁLICO)	Pág.4
1.3-CONSTITUIÇÃO MINERAL (O POTÁSSIO E O CÁLCIO)	Pág.4
1.4-PRECIPITAÇÕES TARTÁRICAS	Pág.5
1.4.1-O processo de cristalização	Pág.6
1.4.2-Fatores condicionantes da cristalização	Pág.7
1.4.3-Estabilização do tartarato neutro de cálcio (TCa)	Pág.7
1.5-TESTES DE AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TARTÁRICA	Pág.8
1.5.1-Teste do frigorífico	Pág.8
1.5.2-Teste 'Mini-Contato'	Pág.8
1.5.3-Teste de Wurdig e o conceito de temperatura de saturação (Tsat)	Pág.9
1.5.4-Relação entre temperatura de saturação e temperatura de estabilização	Pág.11
1.5.5-Software de cálculo Mextar®	Pág.12
1.5.6-Cálculo do Grau de Instabilidade Tartárica (GIT)	Pág.12
1.6-TRATAMENTOS DE ESTABILIZAÇÃO TARTÁRICA	Pág.13
1.6.1-Processos de estabilização pelo frio	Pág.14
1.6.1.1-Estabilização lenta, sem sementeira de cristais de THK	Pág.14
1.6.1.2-Estabilização rápida, com sementeira de cristais de THK em depósito (método de contacto).	Pág.15
1.6.1.3-Estabilização rápida, com sementeira de cristais de THK em contacto dinâmico	Pág.14
1.6.2-Estabilização tartárica por inibição da cristalização	Pág.16
1.6.2.1-Ácido metatartárico	Pág.16
1.6.2.2-Manoproteínas de leveduras	Pág.18
1.6.2.3-Carboximetilcelulose (CMC)	Pág.18
1.6.3-Estabilização tartárica por diminuição do estado de sobressaturação	Pág.20
1.6.3.1-Eletrodialise	Pág.20
1.6.3.2-Permutadores de iões	Pág.22
1.6.3.2.1-Permutadores de iões em enologia	Pág.23
1.6.3.2.2-Implementação prática de uma resina catiónica	Pág.24
1.7-NANOFILTRAÇÃO	Pág.24
1.7.1-Tipos de membranas	Pág.26
1.7.2-Aplicações em enologia	Pág.27
1.7.2.1-Redução do teor de açúcar do mosto para redução do teor alcoólico do vinho	Pág.27
1.7.2.2-Redução do teor alcoólico do vinho	Pág.28
1.7.2.3-Remoção do ácido málico do mosto	Pág.28
	Pág. 1

1.7.2.4-Redução da acidez volátil em vinhos	Pág.28
1.7.2.5-Redução de "off flavours"-	Pág.28
2-MATERIAIS E MÉTODOS	Pág.29
2.1-ESCOLHA DOS VINHOS	Pág.29
2.2-DETERMINAÇÃO DO GIT, DA FALUA SOCIEDADE DE VINHOS SA.	Pág.29
2.3-ESCOLHA DAS MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO	Pág.29
2.4-ENSAIO DE RESINAS	Pág.30
2.4.1-Condições do ensaio	Pág.31
2.5-ENSAIO DE CONSOCIAÇÃO DE NANOFILTRAÇÃO E PERMUTA CATIONICA	Pág.32
2.6-DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	Pág.34
2.6.1-Análise Sumária, IC, Ton, IPT e condutividade	Pág.34
2.6.2-Análise sensorial	Pág.35
2.6.3Análise estatística	Pág.35
3-RESULTADOS E DISCUSSÃO	Pág.36
3.1-ENSAIO DE RESINAS	Pág.36
3.1.1-Evolução da Taxa de Redução do pH-	Pág.36
3.1.2-Evolução da Taxa de Redução do Potássio	Pág.37
3.1.3-Evolução da Taxa de Redução da Condutividade	Pág.38
3.1.4-Avaliação final do ensaio de resinas	Pág.38
3.2-ENSAIOS DE ESTABILIZAÇÃO	Pág.38
3.2.1-Ensaio do Vinho 1	Pág.39
3.2.2-Ensaio do Vinho 2	Pág.41
3.2.3-Ensaio do Vinho 3	Pág.43
3.3- ANÁLISE SENSORIAL DOS ENSAIOS DE ESTABILIZAÇÃO	Pág.46
3.3.1-Testes triangulares	Pág.46
3.3.2-Teste de ranking	Pág.46
3.4-CUSTO DOS DIFERENTES PROCESSOS	Pág.48
4-CONCLUSÕES	Pág.50
Sugestões para trabalhos futuros	Pág.50
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	Pág.52
ANEXOS	Pág.55

1- INTRODUÇÃO

A precipitação tartárica em vinhos por cristalização espontânea em condições naturais é um fenómeno imprevisível. É por isso que no processo de produção de um vinho tinto se inclui a estabilização tartárica antes do engarrafamento. Este tipo de tratamento é justificado, especialmente porque os consumidores não toleraram a presença de cristais dentro das garrafas (ou Bag In Box), mesmo que estes não afetem as qualidades organolépticas do vinho.

O tipo de tratamento a aplicar pode, por vezes, afetar de forma negativa as propriedades sensoriais do vinho, por isso é fundamental escolher um processo que melhor se adequa, a nível químico, organolético e económico. A permissão de utilização de permutadores catiónicos, desde 2009, permitida pelo Reg. (CE) Nº 606/2009, vem abrir um novo campo de acção nos processos de estabilização tartárica.

A implementação de um sistema de estabilização tartárica versátil utilizando equipamentos que tenham outras aplicações, de fácil diagnóstico e controlo, com um impacto organolético mínimo e de baixo custo, é sem dúvida atraente.

Uma das questões que se colocam quando falamos de permuta catiónica direta ao vinho, é a retenção de polifenóis, polissacarídeos e coloides protetores pelas resinas, com conseqüente alteração do seu estado coloidal e da prova organolética. A possibilidade de recorrermos à nanofiltração, utilizando os equipamentos para concentração de mosto ou de desalcolização, para fazer a permuta catiónica sobre o permeado, parece ser uma ideia mais respeitadora da prova organolética do vinho. O controlo deste processo deve também ser simples e recorrer aos testes de estabilidade tartárica usuais e de confiança dos enólogos e das adegas em causa.

1.1-OBJECTIVO DO TRABALHO

Este trabalho pretende estudar a aplicação no vinho tinto das técnicas de nano filtração e de permuta catiónica sobre o permeado, para posterior reincorporação, com o objetivo de estabilizar tartáricamente os vinhos tintos.

A técnica baseia-se na separação por nanofiltração do vinho em duas fases, o retentado (rico em polifenóis e outras macromoléculas) e o permeado (sem polifenóis e macromoléculas, mas com os catiões e potássio). Pela aplicação de resinas catiónicas apenas ao permeado, vamos fixar o potássio, permutado com H⁺, sem qualquer interferência destas resinas sobre os polifenóis e outras macromoléculas do vinho. Após permuta o permeado é reintroduzido no retentado.

1.2-CONSTITUIÇÃO ÁCIDA DO VINHO (O ÁCIDO TARTÁRICO E O ÁCIDO MÁLICO)

O ácido tartárico e o ácido málico são os principais ácidos da uva e do vinho, sendo que a uva é a única fruta cultivada, de origem Europeia, onde se acumulam quantidades significativas de ácido tartárico. Especificamente, o isômero L(+)-tartárico pode atingir 20 g/l no pintor e entre 3,8 e 11,3 g/l na maturação (Ribéreau-Gayon et al.,1998) .

Estes ácidos são sintetizados nas folhas e nas uvas, principalmente depois do pintor. No entanto, não existe uma prova formal do transporte destes ácidos das folhas para as uvas (Ruffner,1982b).

Apesar da sua semelhança química, têm vias metabólicas muito diferentes e a sua evolução não é igual durante desenvolvimento e maturação da uva. A relação málico/tartárico varia consideravelmente de acordo com a casta de uva e as condições de maturação. O teor de ácido tartárico de uvas varia muito pouco durante a maturação, enquanto o teor de ácido málico diminui ao longo da maturação.

No entanto, o teor de ácido tartárico no vinho é inferior ao do mosto devido à precipitação de tartaratos durante a fermentação. O ácido málico pode desaparecer completamente do vinho principalmente nos tintos, por descarboxilação em ácido láctico, com produção de CO₂, na denominada "fermentação malo-láctica".

1.3-CONSTITUIÇÃO MINERAL (O POTÁSSIO E O CÁLCIO)

O potássio é um dos raros minerais translocados pela seiva através do floema. O floema, permite a translocação de açúcares derivados da fotossíntese. Por conseguinte, durante a maturação, o aumento da concentração de potássio na uva está na relação direta da acumulação cinética de açúcar (Schaller et al., 1992).

O potássio está essencialmente localizado nos vacúolos das células celulósicas dos tecidos vegetais da cepa, mas as células da película da uva também contêm quantidades significativas.

O potássio é o principal catião do vinho, com teores entre 0,5 e 2g/l (Ribereau-Gayon et al.,1998). O teor em potássio é mais elevado nos vinhos tintos que nos vinhos brancos, devido à sua extração, durante a fase de maceração dos tintos e à inibição de precipitação pelos polifenóis (Curvelo-Garcia, 1988).

A seiva do xilema transloca a maioria dos catiões na relação direta da quantidade de água transpirada pela planta. No entanto, a intensidade da transpiração diminui bastante depois do pintor por causa das alterações na película da uva e da degeneração dos estomas. A acumulação de cálcio

cessa no início da maturação por causa destas modificações (Donéche e Chardonnnet, 1992). Este fenómeno é idêntico para o magnésio, mas em menor grau. Por conseguinte, as concentrações de cálcio e magnésio diminuem durante a maturação.

O teor de cálcio no vinho depende não só da quantidade veiculada pela uva, mas também das operações tecnológicas (colagens com bentonite, desacidificações, etc.) e do armazenamento em depósitos e cimento mal revestidos. O seu teor no vinho pode variar entre 30 a 200 mg/l (Flanzy, 2003). No entanto, pelo facto de ser bivalente é mais reativo que o potássio na precipitação e floculação de coloides (Ribereau-Gayon et al., 1998).

1.4-PRECIPITAÇÕES TARTÁRICAS

As precipitações tartáricas são um fenómeno natural dos vinhos que podem ocorrer durante a vinificação, estágio, ou depois de embalados. A ocorrer nesta última fase, pós embalamento, geralmente dão origem a reclamações dos consumidores que associam a presença de um precipitado com uma adulteração ou defeito do vinho.

Na origem do fenómeno das precipitações tartáricas está a presença do ácido tartárico, um dos principais ácidos do vinho, que ao pH deste, e tendo em conta a inevitável presença de catiões de K^+ e Ca^{2+} , está, principalmente, salificado nas seguintes cinco formas, de acordo com as suas duas balanças de dissociação:

- Bitartarato de potássio ou hidrogenotartarato de potássio (THK)
- Tartarato de potássio (TK2)
- Tartarato neutro de cálcio (TCa) com a fórmula $CaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$
- Tartarato duplo de cálcio e potássio
- Tartromalato de cálcio

No vinho, sais simples são dissociados em iões TH^- e $T2^-$.

Os dois últimos tartaratos partilham a propriedade de se formarem e manterem estáveis a um pH de mais de 4,5. Por outro lado, em termos de solubilidade, eles diferem:

O tartarato duplo de cálcio e potássio é altamente solúvel, enquanto o tartromalato de cálcio é relativamente insolúvel e cristaliza em agulhas. As propriedades deste sal misto podem ser utilizadas para eliminar o ácido málico, parcialmente ou totalmente.

1.4.1-O processo de cristalização

O processo de cristalização do bitartarato de potássio, THK, é semelhante a outros sais e envolve três fases distintas; a fase de sobressaturação, fase de nucleação e fase de crescimento (Salgues et al., 1982)

Fase de sobressaturação

A Tabela abaixo mostra a solubilidade em água a 20°C, do ácido tartárico e dos sais que causam a maioria dos problemas em termos de depósitos cristalinos em vinho.

Tabela 1.1: Solubilidade em água a 20°C em g/l do Ácido L-tartárico e dos seus principais sais presentes no vinho (Ribereau-Gayon et al.,1998).

Ácido tartárico (L(+)-C₄H₆O)	Tartarato de Potássio (6KHC₄H₄O₆)	Tartarato neutro de cálcio (CaC₄H₄O₆-4H₂O)
4.9 g/l	5.7 g/l	0.53 g/l

Enquanto o bitartarato de potássio é perfeitamente solúvel em água, é relativamente insolúvel em álcool. Assim, numa solução de álcool diluída a 10%vol. a 20°C, a sua solubilidade é de apenas 2,9 g/l.

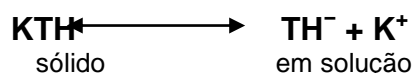
A concentração de potássio (CP) no vinho que é frequentemente maior que 780 mg/l ou 20 meq/l, ou seja superior a 3,76 g/l de bitartarato de potássio (THK) (quando o K⁺ está salificado com o Ácido tartárico). Do que resulta que a concentração de THK no vinho é superior à sua completa solubilidade (SP),ficando assim uma parte precipitável. Daqui resulta que o produto PC das concentrações reais (r)

$$CP = [TH^-] r [K^+] r$$

é maior do que o SP produto de solubilidade definida por

$$SP = [TH^-] X [K^+]$$

de acordo com o equilíbrio de solubilidade:



Nesta equação, as concentrações (e) dos aniões TH⁻ e dos catiões K⁺ são obtidas teoricamente para o equilíbrio termodinâmico do sistema, sólido KTH/soluto KTH, à temperatura e condições de pressão do vinho.

O atraso na cristalização de um sal em relação a sua solubilização, que é parcialmente responsável para o estado supersaturado na forma superfusão, é devido à falta de energia.

Fase de nucleação

A formação de um pequeno cristal, conhecido como núcleo, numa fase líquida corresponde à criação de uma interface entre estas duas fases. A formação deste núcleo requer uma grande quantidade de energia, conhecido como energia interfacial de superfície (Ribereau-Gayon et al.,1998).

Existem dois tipos de nucleação: a primária ou espontânea e a secundária ou induzida.

A *nucleação primária ou espontânea* requer uma temperatura suficientemente baixa e um tempo de indução alargado, para dar origem ao aparecimento espontâneo de núcleos de cristalização. No vinho esta fase demora muito mais tempo que numa solução hidroalcoólica (Bolton.,1982).

A *nucleação secundária ou induzida* corresponde à formação de núcleos induzida pela presença de partículas de dimensão muito pequena no vinho.

Esta nucleação é considerada homogênea, se for induzida por cristais da mesma natureza química. Estes cristais podem já existir no vinho, ou podem ser adicionados, reduzindo

consideravelmente o tempo de indução (Ribereau-Gayon et al.,1998). A nucleação heterogénea é provocada por partículas diferentes do sal a cristalizar, o bicarbonato de potássio.

Fase de crescimento

Formados núcleos estáveis, os cristais iniciam o seu crescimento pela ligação de iões de potássio e de bitartarato de potássio, THK, nos pontos ativos das superfícies dos núcleos de cristalização (Bolton, 1982). Este crescimento pode ser dificultado pela ligação dos iões THK a proteínas e taninos.

1.4.2-Fatores condicionantes da cristalização

O aumento do teor alcoólico aumenta a insolubilidade do THK, por isso existe uma grande precipitação de THK durante e após a fermentação.

O pH do vinho influencia o equilíbrio de dissociação do ácido tartárico, alterando as relações entre $\text{TH}_2/\text{TH}^-/\text{T}^{2-}$, alterando o potencial de precipitação do THK. Do pH 3,5 a 4,0 a proporção de iões TH^- é máxima, favorecendo a formação de THK (Zoecklein et al., 1995). Desta forma, todos os processos que provoquem uma desacidificação do vinho, como a "fermentação maloláctica", favorecem a sobressaturação e a posterior precipitação do bitartarato de potássio

As temperaturas baixas induzem a uma cristalização mais rápida. A agitação de um vinho a baixa temperatura favorece a formação de mais núcleos de cristalização (Bolton, 1982). O tamanho destes também é importante, sendo os de granulometria inferior a 50 μm os mais eficazes para crescimento e precipitação do THK do vinho (Maujean et al., 1986).

O impacto do efeito dos "colóides protectores" na estabilização do bitartarato de um vinho varia de acordo com os métodos de vinificação utilizados. Os vinhos tintos têm um maior teor em polifenóis que os vinhos brancos, e os seus taninos condensados possuem um forte efeito inibidor. Estas macromoléculas, conhecidas como "colóides protectores", incluem proteínas e taninos condensados, e também glúcidos poliméricos, tais como pectinas e gomas, ou seja, polissacarídeos neutros. Além destas macromoléculas químicas, outros polímeros mais complexos, tais como as glicoproteínas, como por exemplo as manoproteínas de leveduras, têm um enorme efeito inibidor da cristalização do THK (Lubbers et al., 1993). No seu estado natural, o vinho está sempre supersaturado e, portanto, instável. Esta situação pode ser mais ou menos durável, dependendo da reorganização dos colóides durante o envelhecimento (Ribereau-Gayon et al.,1998).

1.4.3-Estabilização do tartarato neutro de cálcio (TCa)

Segundo Abgueuen e Boulton (1993) o TCa é dez vezes menos solúvel que o THK, mas a prevenção da sua precipitação em garrafa, é mais complicada pelo facto da sua solubilidade (Postel, 1983) não ser muito afectada pelas baixas temperaturas e, por isso, não poder ser estabilizado pelo frio. Logo, o tempo necessário para a nucleação espontânea é muito mais longo. Por isso, a precipitação do TCa nos vinhos ocorre normalmente após o envelhecimento de vários anos.

Estabilizar vinhos para evitar a precipitação de tartarato de cálcio não é fácil. Apesar do facto do THK e do TCa terem os mesmos sistemas de cristalização, a adição de cristais de bitartarato de potássio não induz cristalização do tartarato de cálcio. Pelo contrário, a cristalização do TCa pode induzir a do THK (Boulin, 1982).

Ribéreau-Gayon et al., (1977). Sugerem o uso de ácido racémico (ácido DL-tartárico) para precipitação do racemato de cálcio, um sal altamente insolúvel. Este processo elimina totalmente o catião Ca^{2+} .

1.5-TESTES DE AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TARTÁRICA

1.5.1-Teste do frigorífico

Este é um teste tradicional e empírico. A amostra é armazenada num frigorífico durante 4-6 dias a 0°C e em seguida inspecionada a presença de cristais. Outra alternativa será colocar a amostra no congelador (-18°C) durante 8 horas. Nesta variante, o estado coloidal é alterado pela congelação, e a precipitação de bitartarato muito maior.

As vantagens deste teste são a sua simplicidade, e o facto de não requerer nenhum equipamento especial. Por outro lado, é principalmente de natureza qualitativa e não proporciona uma indicação precisa do grau de instabilidade do vinho.

Sua principal desvantagem é que leva muito tempo e é incompatível com as tecnologias de estabilização de contacto curto, quando são essenciais resultados rápidos para avaliar a eficácia do tratamento em tempo real.

1.5.2-Teste 'Mini-Contato'

O teste de Mini-Contato baseia-se na nucleação homogénea induzida, que é mais rápida do que nucleação primária. No entanto, este teste não leva em conta o tamanho das partículas de tartarato adicionadas.

São adicionados 4 g/l de bitartarato de potássio numa amostra de vinho, e esta é mantida a uma temperatura de 0°C durante 2 horas, em constante agitação. A amostra de vinho é filtrada a frio e o aumento de peso do tartarato recolhido (tartarato exógeno + tartarato do vinho) é avaliado. É também possível dissolver o precipitado num volume conhecido de água quente e medir o aumento da acidez, em comparação com os 4 g/l bitartarato de potássio exógeno adicionado ao vinho. Este teste define a estabilidade do vinho, a 0°C e no seu estado coloidal no momento do teste, mas não faz a previsão para reestruturação coloidal no vinho, especialmente do tinto, durante o envelhecimento.

Deve notar-se que os resultados do teste mini-contacto tendem a superestimar a estabilidade de um vinho e, portanto, a eficácia do tratamento prévio (Boulton, 1982).

A fim de tornar o teste de Mini-Contato mais rápido, mais confiável e compatível com o processo de contacto dinâmico, a Companhia Martin Vialatte propôs a seguinte variante em 1984; adicionam-se 10 g/l de cristais de bitartarato a uma amostra de vinho, mede-se a queda da condutividade à temperatura de 0°C.

As regras que regem a estabilidade sob as condições de extrema supersaturação existentes no vinho são as seguintes:

1. Queda até 5% da condutividade inicial do vinho (medida antes da adição do bitartarato de potássio), pode ser considerado adequadamente tratado e estabilizado.
2. Se a queda da condutividade é superior a 5%, o vinho é considerado instável.

Como este teste é baseado na medição da condutividade elétrica do vinho, tem a grande vantagem de não haver necessidade de recolher o precipitado por filtração para determinar o seu aumento de peso.

Este novo teste mini-contato, com medição da condutividade, é muito mais rápido (5-10 min em vez de 2 h). Além disso, em comparação com a primeira variante do teste de mini-contato, o aumento da superfície de contacto (de 4 para 10 g/l) e, conseqüentemente, do estado de supersaturação do vinho torna-o mais preciso para avaliar a estabilidade de um vinho.

1.5.3-Teste de Wurdig e o conceito de temperatura de saturação (T_{sat})

Wurdig et al. (1982) começou com a ideia de que a baixas temperaturas, quanto mais KTH um vinho for capaz de dissolver, menor é o grau supersaturação deste sal e, portanto, mais estável fica em termos de precipitação. Assim, definiram o conceito de Temperatura de Saturação (T_{sat}) de um vinho.

A **Temperatura de Saturação (T_{sat})** de um vinho é a temperatura mais baixa capaz de dissolver THK exógeno.

Quanto mais elevada for a T_{sat}, mais sobressaturado está o vinho, logo maior é o risco de cristalização devido a uma diminuição de temperatura. Pelo contrário, quanto menor for a T_{sat}, menos sobressaturado estará o vinho e, maior será a sua estabilidade tartárica.

Neste teste, a temperatura é utilizada como um meio de estimar a estabilidade tartárica de um vinho, com base na solubilização de um sal e não da sua cristalização. Em comparação com os testes anteriormente descritos, com base na cristalização, esta característica parece muito convincente. Com efeito, a solubilização de um sal é um fenômeno espontâneo, rápido; repetitivo e, muito menos dependente do tamanho das partículas dos cristais de tartarato adicionados.

Neste teste a solubilização de KTH também é muito menos afetada pelo estado coloidal do vinho. Tem sido observado a ação dos colóides protetores como inibidores de cristalização, mas estes não afetam a solubilização dos sais. Conseqüentemente, a estimativa do bitartarato a estabilidade de um vinho, testando a solubilização de KTH, isto é, temperatura de saturação, é uma

medição mais fiável a longo prazo, porque é independente de qualquer reorganização coloidal durante o armazenamento e envelhecimento (Wurdig et al.;1982).

A temperatura de saturação, T_{sat} , de um vinho é determinada pela medição da condutividade eléctrica em dois ensaios. No primeiro, o vinho é arrefecido para uma temperatura de cerca de 0°C num banho termostático equipado com fontes de calor e de frio, e a temperatura aumentada até 20°C em incrementos de $0,5^{\circ}\text{C}$. A condutividade do vinho é medida depois de cada mudança de temperatura. Desta forma, observa-se que a variação linear na condutividade de acordo com a temperatura do vinho sem adição de cristais de KTH. No segundo, o mesmo vinho é arrefecido a 0°C , e adicionados 4 g/l de cristais de KTH, e a temperatura é aumentada mais uma vez para 20°C em incrementos de $0,5^{\circ}\text{C}$. O vinho é mantido em agitação e sua condutividade medida após cada mudança de temperatura.

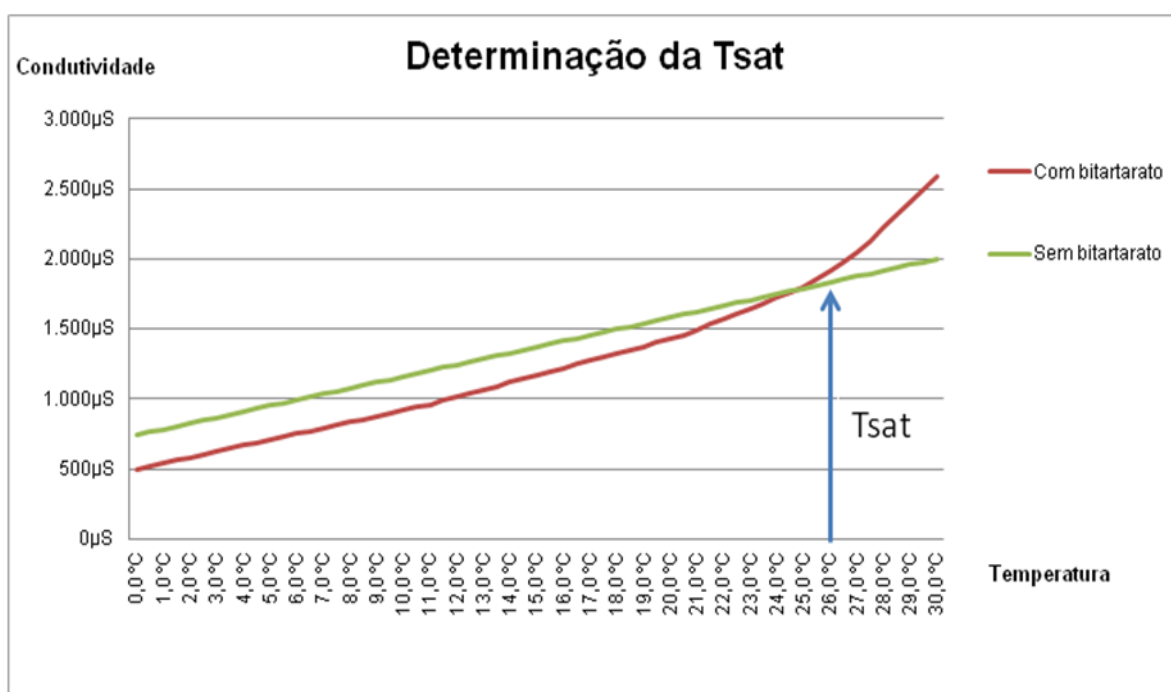


Figura 1.1: Determinação da temperatura de saturação, T_{sat} , de um vinho por medição da condutividade eléctrica em dois ensaios, sem adição de cristais de THK e com adição de cristais de THK.

A temperatura de saturação (T_{sat}), corresponde ao ponto de temperatura onde, no segundo ensaio, a condutividade deixa de ser linear e passa a uma curva de solubilidade exponencial e intersesta a recta do primeiro ensaio (Fig 1.1).

Numa escala de produção industrial, onde são utilizadas tecnologias de estabilização rápidas, a determinação experimental da temperatura de saturação pelo método do gradiente de temperatura é incompatível com a necessidade de uma resposta rápida para monitorizar a eficácia do tratamento em curso. Com base em estudos estatísticos de vários centenas de vinhos, Wurdig et al. (1982) estabeleceu a seguinte correlação linear:

$$TSAT = 20 - \frac{(\Delta L) 20^{\circ}\text{C}}{29,3}$$

Esta correlação linear entre a variação na condutividade de um vinho a 20°C, antes e após a adição de 4 g/l de bitartarato de potássio (ΔL)20°C e da temperatura de saturação só foi verificada para os vinhos onde a temperatura de solubilização de KTH é entre 7 e 20°C. A vantagem prática da utilização desta equação é que a temperatura de saturação de um vinho pode ser determinada em apenas alguns minutos, utilizando apenas duas medições.

Isto significa que têm uma baixa condutividade após a adição de tartarato, isto é, uma temperatura de saturação acima de 20°C, que é mais comum em vinhos rosé e tintos. A fim de determinar com precisão a temperatura de saturação, as amostras são aquecidas para 30°C. Os cristais de KTH são adicionados e é medido o aumento de condutividade a esta temperatura. O temperatura de saturação é deduzida a partir de (Maujean et al, 1985):

$$TSAT = 29.91 - \frac{(\Delta L)30^{\circ}\text{C}}{58,3}$$

Calculando a temperatura de saturação de um vinho antes da estabilização frio fornece informações sobre a taxa de propagação de cristais de THK ótima para o vinho. Com efeito, muitas vezes não é necessário adicionar 400 g/hl, recomendando-se apenas 40 g/hl como suficientes.

1.5.4-Relação entre a temperatura de saturação e temperatura de estabilização

A temperatura à qual um vinho é capaz da dissolução do bitartarato é uma indicação útil do seu estado de supersaturação. No entanto, na prática, enólogos preferem saber a temperatura abaixo da qual existe um risco de instabilidade tartárica.

A fim de definir uma regra fiável ao longo do tempo, ou seja, independente da reorganização coloidal do vinho branco durante o envelhecimento, Maujean et al. (1985, 1986) propuseram o seguinte equação:

$$TCS = TSAT - 15^{\circ}\text{C}$$

Note-se que esta equação ignora totalmente o papel dos colóides protectores, que é apenas válida para um vinho com teor de álcool de 11 %vol.. Para os vinhos brancos, com um teor de álcool superior a 12,5 %vol., ou os que são destinados para uma segunda fermentação (espumantes) que irá aumentar teor alcoólico em 1,5 %vol., a equação é a seguinte:

$$TCS = TSAT - 12^{\circ}\text{C}$$

Esta equação mostra que, se a estabilidade tartárica é necessária a -4°C , a temperatura de saturação não deve exceder 8°C .

No caso de vinhos tintos, é possível de ser menos exigente, devido à presença de polifenóis. Para simplificar, Gaillard e Ratsimba (1990) relacionaram a T_{sat} com o Índice de Polifenóis Totais (IPT) que representa a quantidade total de polifenóis, para alcançar a estabilidade tartárica

$$T_{\text{sat}} < (10,81 + 0,297 \text{ IPT})^{\circ}\text{C}$$

Consideram, também que os vinhos brancos estariam estáveis se a T_{sat} for inferior a $12,5^{\circ}\text{C}$.

Aplicando esta fórmula a um vinho tinto com $\text{IPT} = 60$, este estará instável se T_{sat} for superior a $28,6^{\circ}\text{C}$. Um vinho tinto com $\text{IPT} = 40$, encontra-se estável, se T_{sat} inferior a $22,7^{\circ}\text{C}$.

Estas regras, baseadas na solubilização de KHT e independentes da composição do meio, são apenas aplicáveis para a monitorização da estabilização tartárica por tratamentos térmico a frio.

1.5.5-Software de cálculo Mextar®

Em 2002 Devatine et al. desenvolveu o software Mextar®, numa abordagem completamente diferente para a previsão instabilidade tartárica.

Assim, é possível avaliar os riscos de precipitação tartárica, simular a fermentação maloláctica, calcular acidificações, e medir a quantidade de cristais de tartarato a ser removida para se obter a estabilidade tartárica. Por transposição dos métodos utilizados para a cristalização em solução aquosa, este software oferece uma medição segura do grau de estabilidade ou de instabilidade de um vinho, utilizando cálculos de análise dos dados dos constituintes de acidez do vinho. Para realizar as simulações, é necessário saber o pH, a acidez total, o teor de potássio, teor de ácido tartárico e o grau de alcoólico do vinho.

É, assim, teoricamente possível saber se um vinho deve ser sujeito a um tratamento de estabilização

1.5.6-Cálculo do Grau de Instabilidade Tartárica (GIT)

Este teste foi desenvolvido por Escudier et al. (1993) para determinação do grau de instabilidade tartárica de um vinho a ser estabilizado por eletrodialise.

Filtra-se uma amostra de vinho com membrana de $0,65 \mu\text{m}$, e coloca-se em agitação a -4°C , durante 4 horas adicionado com 4 g/l de bicarbonato de potássio de granulometria controlada.

Monitoriza-se a condutividade desde a inicial (C_i) até à final (C_f), no final das quatro horas. A cinética da diminuição da condutividade é modelizada matematicamente para extrapolar para a condutividade num tempo infinito ($C_f(\text{inf})$), assim é possível calcular o **Grau de Instabilidade Tartárica (GIT)**:

$$\text{GIT}(\%) = \frac{C_i - C_f(\text{inf})}{C_i} \times 100$$

Escudier et al. (1993) considera que para valores de GIT abaixo dos 3%, o vinho está estável. No entanto, Moutounet e Bartle (2001) propõem que a análise do GIT seja feita do seguinte modo:

- Se $\text{GIT} < 5\%$, o vinho é considerado estável;
- Se $5\% < \text{GIT} < 10\%$, o vinho é considerado ligeiramente instável e a decisão de tratar é puramente económica;
- Se $\text{GIT} > 10\%$, o vinho é considerado instável; Neste caso, a taxa de desionização a aplicar no tratamento é igual ao GIT.

1.6-TRATAMENTOS DE ESTABILIZAÇÃO TARTÁRICA

A solubilidade do bitartarato de potássio é reduzida pela presença de etanol, mas a sua precipitação é parcialmente inibida pelos colóides protetores, que revestem os núcleos de cristalização e os impedem de crescer. Por esta razão, há vinhos, principalmente tintos, que são capazes de ainda precipitar THK vários meses após a fermentação.

O efeito positivo do frio natural nos vinhos novos é bem conhecido desde sempre, e os produtores de vinho há muito tempo que aproveitam as temperaturas baixas do Inverno.

A fim de aumentar este efeito, o vinho pode ser industrialmente submetido a temperaturas negativas, perto de seu ponto de congelamento, durante algum tempo e depois filtrado para eliminar o precipitado. Esta técnica é eficaz na clarificação de vinhos novos, bem como na estabilização da cor, particularmente nos vinhos tintos. O impacto da estabilização a frio sobre a eliminação de colóides é claramente demonstrada pela melhoria nos caudais de filtração para certos vinhos com um índice de colmatagem alto. No entanto, alguns vinhos parecem perder grande parte do seu aroma, corpo e sabor após esta operação.

O bitartarato de potássio é fortemente insolubilizado pelas baixas temperaturas, pelo que, não existe um risco adicional de precipitação após o tratamento pelo frio, desde que o vinho não seja arrefecido a uma temperatura mais baixa que a do tratamento e a sua estrutura coloidal não seja alterada. No entanto, nem sempre todo o tartarato de cálcio em excesso, é eliminado por este método. Nalguns casos, a precipitação deste sal pode mesmo ser promovida num vinho estabilizado pelo frio. A estabilização pelo frio nem sempre é totalmente eficaz, e para assegurar uma estabilidade

completa podem ser utilizados os seguintes tratamentos adicionais, de inibição da cristalização, com a adição ao vinho de:

- Ácido metatartárico,
- Manoproteínas,
- Carboximetilcelulose.

Outra alternativa resulta da diminuição do teor de potássio, e conseqüente diminuição do estado de sobressaturação do vinho, utilizando técnicas de:

- Eletrodialise,
- Resinas catiónicas.

1.6.1-Processos de estabilização pelo frio

Existem vários processos de estabilização que utilizam temperaturas negativas para provocar a precipitação do tartarato e sua posterior separação, restando o vinho tartaricamente estável. Existem três procedimentos principais:

- Estabilização lenta, sem sementeira de cristais de THK;
- Estabilização rápida, com sementeira de cristais de THK em depósito (método de contacto);
- Estabilização rápida, com sementeira de cristais de THK em contacto dinâmico.

Em qualquer um destes processos estão sempre envolvidas três etapas sequenciais:

1. Arrefecimento do vinho a uma temperatura próxima do seu ponto de congelamento. Esta temperatura é dada pela seguinte fórmula:

$$\text{Temperatura de congelação} = - \frac{(\% \text{vol. de etanol})}{2} + 1$$

2. Mantendo-o à mesma temperatura durante o tempo de contacto, vários dias no processo estático, alguns minutos no processo dinâmico;

3. Filtração final do vinho a baixas temperaturas para separação dos cristais de bitartarato formados.

É aconselhável eliminar antecipadamente, pelo menos uma parte, dos coloides protetores do vinho para facilitar a cristalização e melhorar a precipitação. Tem sido observado que um arrefecimento lento e gradual promove a formação de cristais de bitartarato de grandes dimensões, mais fáceis de remover por filtração, mas a sua precipitação é mais incompleta. Um arrefecimento brusco provoca uma precipitação total dos cristais de THK, mas estes são de muito pequena dimensão e mais facilmente dissolvem quando a temperatura sobe, logo, mais difíceis de eliminar na filtração (Ribéreau-Gayon et al.,1998).

1.6.1.1-Estabilização lenta, sem sementeira de cristais de THK

Este processo consiste no arrefecimento e armazenamento do vinho a uma temperatura próxima do ponto de congelação. Esta induz a nucleação primária, com o aparecimento de núcleos de bitartarato endógeno. De acordo com Ribéreau-Gayon et al. (1998), 1 ou 2 dias são suficientes para eliminar matéria corante coloidal de vinhos tintos, mas 5 ou 6 dias nem sempre são suficientes para impedir a precipitação do THK. Resulta que este processo torna-se bastante lento, sendo necessárias duas a três semanas, para se obter uma completa estabilização tartárica. A manutenção do vinho a temperatura baixa durante muito tempo tem o perigo de provocar uma grande dissolução de oxigénio (cerca 11 mg/l, a 0°C e 8 mg/l em 15°C), com a posterior oxidação do vinho. Este fenómeno pode ser minimizado com o recurso à proteção do vinho com gases inertes. No final deste período o vinho é filtrado a baixa temperatura para eliminar os cristais de THK.

Para a execução deste método é necessário um permutador frigorífico de expansão direta suficientemente potente para arrefecer o vinho a uma temperatura negativa, depósitos isotérmicos, ou uma camara frigorífica com depósitos no seu interior.

1.6.1.2-Estabilização rápida, com sementeira de cristais de THK em depósito (método de contacto).

Este processo consiste no arrefecimento e armazenamento do vinho a uma temperatura próxima de 0°C, com uma adição de 4 g/hl de pequenos cristais de THK (com granulometria inferior a 60 µm) e agitando durante 36 horas. Estes cristais funcionam como núcleos de cristalização, ultrapassando deste modo a fase de indução. Também a agitação do vinho aumenta a quantidade de núcleos de cristalização e a velocidade de crescimento dos cristais.

Robillard et al. (1994) verificaram que a utilização de cristais de tartarato neutro de cálcio, TCa, em vez de bicarbonato de potássio, THK, permite estabilizar simultaneamente para o THK e o TCa. Enquanto os cristais de THK só permitem a estabilização do THK.

Este processo de contacto é mais rápido que a estabilização lenta, sem sementeira de cristais de THK, mas requer a utilização de cristais de sementeira, que podem ser reutilizados 2 a 3 vezes nos tintos e 6 a 10 vezes nos brancos (Boulin, 1982), numa dose bastante elevada, que aumenta o custo do processo.

1.6.1.3-Estabilização rápida, com sementeira de cristais de THK em contacto dinâmico

Este processo consiste no arrefecimento rápido do vinho a uma temperatura próxima do ponto de congelação, com uma adição de 4 g/hl de pequenos cristais de THK (com granulometria inferior a 60 µm). Este choque térmico origina uma crio concentração, por formação de pequenos cristais de gelo, com um aumento momentâneo do grau alcoólico e do estado de sobressaturação do vinho, melhorando as condições para uma boa nucleação.

Depois de arrefecido, o vinho é enviado para um tanque de cristalização isolado onde, devido ao estado de sobressaturação e à turbulência, se dá a rápida cristalização do THK. Depois o vinho é

rapidamente filtrado para evitar a posterior dissolução do THK. Em certos sistemas, antes da filtração existem hidrociclones que permitem recuperar os cristais de THK e voltar a introduzi-los no sistema.

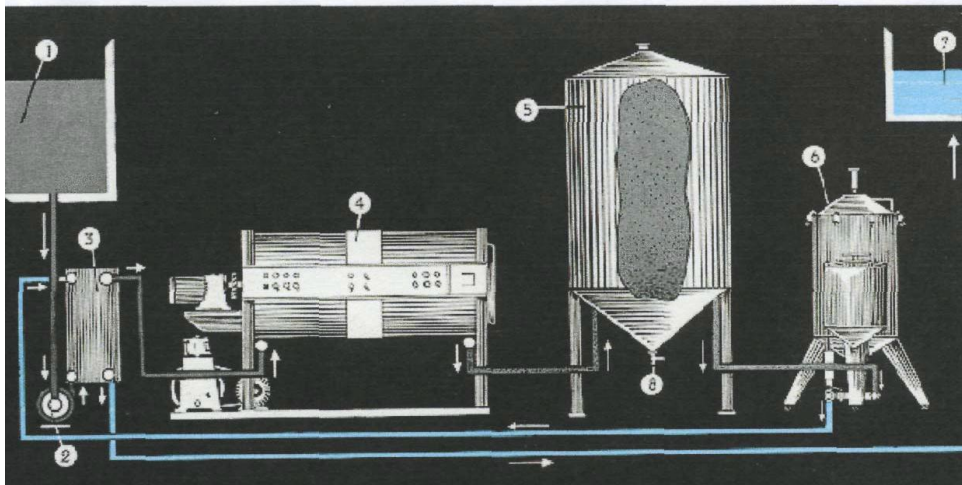


Figura 1.2: Sistema VINIPAL (catálogo comercial VINIPAL (sem data)) 1- Depósito de vinho a tratar; 2-Bomba de alimentação; 3-Permutador de calor do vinho tratado com o vinho a tratar; 4- Grupo de frio com expansão directa e pás raspadoras; 5- Tanque isotérmico de cristalização; 6- Filtro; 7- Depósito de vinho tratado; 8- Torneira de purga do tanque de cristalização.

Estes tipos de tratamento em contínuo são muito rápidos, mas exigem um controlo operacional rigoroso para determinar os tempos de contacto e a qualidade dos cristais, sem o qual os resultados podem estar comprometidos.

1.6.2-Estabilização tartárica por inibição da cristalização

Nos processos de estabilização pelo frio, as precipitações de tartarato são impedidas á posteriori, pela eliminação prévia dos sais correspondentes, mas também é possível preveni-las com a adição de inibidores de cristalização.

1.6.2.1-Ácido metatartárico

Ácido metatartárico é atualmente o produto mais utilizado para este fim. Este é um poliéster resultante da esterificação inter-molecular do ácido tartárico a uma taxa mínima legalmente imposta de 40%. Quando o ácido tartárico é aquecido sob pressão, ocorre uma libertação de água e, forma-se uma substância polimerizada, por reacção de esterificação entre a função ácida duma molécula e a função álcool secundária doutra molécula. Como é fortemente higroscópico, deve ser armazenado em local seco. Se o ácido metatartárico for submetido a hidrólise pode voltar outra vez à forma de ácido tartárico.

O ácido metatartárico pode ser utilizado até uma dose máxima de 10 g/hl para evitar a precipitação do bitartarato e do tartarato neutro de cálcio (Ribéreau-Gayon et al., 1977).

O ácido metatartárico actua por oposição ao crescimento dos núcleos sub-microscópicos, de cristalização, em torno do qual os cristais de tartarato são formados. As grandes moléculas de ácido metatartárico não cristalizável bloqueiam o processo de construção do cristal tartarato, impedindo o crescimento de cristais. Se a dose aplicada for demasiado baixa, a inibição será apenas parcial, e poderão aparecer cristais.

O facto das soluções de ácido metatartárico serem instáveis, tem um impacto importante sobre a sua utilização em estabilização. Elas deterioram-se muito rapidamente e também são sensíveis à temperatura. Consequentemente, é necessário assegurar que as soluções de ácido metatartárico para o tratamento de vinho são preparadas imediatamente antes da sua utilização.

A hidrólise das funções éster ocorre acompanhada por um aumento na acidez. Após 20 dias a 18-20°C, nota-se uma diminuição considerável no seu grau de esterificação. Este fenómeno, que ocorre também depois da aplicação no vinho, é bastante prejudicial para a eficácia do tratamento. Ribéreau-Gayon et al. (1977) demonstraram que a estabilidade tartárica pode ser considerada eficaz para os seguintes períodos de tempo, dependendo da temperatura:

- Vários anos a 0°C
- Mais de dois anos em 10-12°C
- Um ano a ano e meio a temperaturas entre 10°C no inverno e 18°C no verão
- Três meses a 20°C
- Um mês a 25°C
- Uma semana a 30°C
- Poucas horas entre 35 e 40°C

O ácido metatartárico pode ser adicionado após uma colagem, pois não há risco de eliminação parcial devido a floculação. No entanto, é particularmente afetado pela bentonite e pelos tratamentos com ferrocianeto potássio.

Embora as altas temperaturas no engarrafamento a quente sejam um motivo de preocupação, de facto, sob as condições reais onde é usada, esta técnica tem pouco ou nenhum impacto sobre a acção estabilizante do ácido metatartárico.

Incidentalmente, pode ser observada uma ligeira opalescência após tratamento de um vinho, especialmente com a utilização de produtos, com um grau de esterificação mais elevado, logo mais eficientes. Portanto, é recomendável que o ácido metatartárico seja adicionado antes da filtração final (Ribéreau- Gayon (1998)).

1.6.2.2-Manoproteínas de leveduras

A prática tradicional de vinificação de vinhos brancos em barrica, com a presença das borras de levedura durante vários meses, confere-lhes um elevado nível de estabilidade tartárica. Da

observação deste facto, e do conhecimento do papel dos coloides protetores, chegou-se à tentativa de isolar macromoléculas susceptíveis de actuarem como estabilizantes tartáricos.

Como é sabido que os vinhos brancos são ricos em manoproteínas libertadas pelas leveduras durante o envelhecimento sobre a borra, logo é de supor que estas macromoléculas contribuem para a estabilização tartárica do vinho. Assim, adotou-se um tratamento enzimático com β -glucanase para a extração de manoproteínas das paredes celulares das leveduras.

O efeito inibidor das cristalizações tartáricas pelas manoproteínas está relacionado com as GPI (glicosil-fosfatidilinositol) altamente glicosiladas, com um peso molecular médio de aproximadamente 40 kDa, e não com o composto MP32, um fragmento de invertase responsável pela estabilização proteica do vinho (Dubordieu et Moine., 1997; Moine-Ledoux et al., 1997).

Existe já uma preparação industrial purificada com o nome Mannostab™ cuja utilização em vinhos brancos mereceu parecer favorável do OIV. As doses de utilização devem ser definidas por ensaio laboratorial, oscilando normalmente entre as 15 e as 25 g/hl. No entanto, em certos vinhos, quantidades superiores à dose recomendada reduzem, aparentemente, o efeito estabilizante. (Ribéreau-Gayon et al., 1998).

Comparando o seu efeito temporal com o do ácido metatartárico, as manoproteínas são mais estáveis e têm um efeito de proteção tartárica duradouro, enquanto o ácido metatartárico é hidrolisado no vinho, e perde a sua eficácia, acrescentando mais ainda ácido tartárico, que pode facilitar ainda mais a cristalização do THK (Ribéreau-Gayon et al., 1998).

A utilização de manoproteínas é um tratamento limitado aos vinhos brancos. Em vinhos tintos estas podem reagir com os taninos e precipitar.

1.6.2.3-Carboximetilcelulose (CMC)

A produção e utilização de CMC como substituto da gelatina remontam à década de 1940 e 1950. São atualmente utilizadas na indústria de alimentos e bebidas (Código: E466), em doses de até 10 g/l ou 10 g/kg, também são utilizadas em cosméticos e produtos farmacêuticos.

Do ponto de vista normativo, a Comissão Europeia adaptou-se aos padrões sugeridos pela OIV e admite a utilização em vinhos brancos (incluindo os vinhos espumantes e efervescentes) em doses inferiores a 10 g/hl, em vigor a partir de 1 de Agosto de 2009.

A Carboximetilcelulose (CMC) é um polissacarídeo, cuja estrutura lhe confere características de "coloide protetor", tal como o ácido metatartárico e as manoproteínas.

Uma CMC é caracterizada pelo grau de esterificação das suas funções álcool, conhecido como grau de substituição (GS), e pelo seu grau de polimerização (GP), isto é, o número médio de unidades de glucopiranoose por polímero molecular (Ribéreau- Gayon (1998).

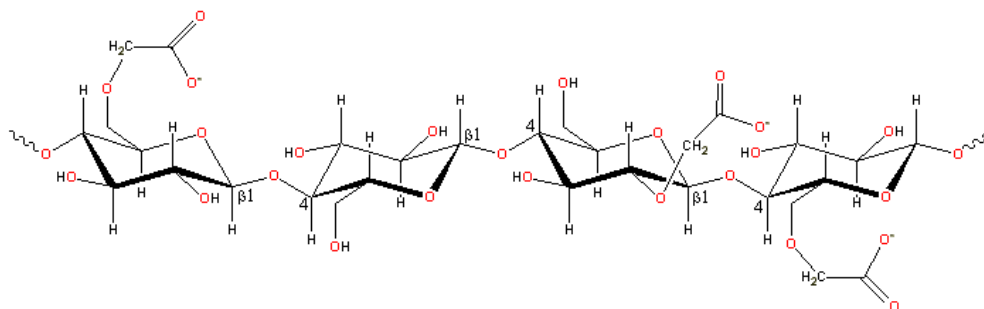


Figura.1.3: Fórmula para a esterificação das celulosas (R-[OH] 3) por cloroacetato- cloroacetato de sódio em meio alcalino. (Ribéreau- Gayon (1998).

O GP determina a viscosidade de uma CMC e aumenta com o peso molecular, que pode variar entre 17.000 a 1.500.000 Daltons. Para uma CMC com um dado GP, quanto maior for o seu GS, mais os sítios para ancorar catiões tem, logo mais eficaz ela é como um colóide protetor (Lubbers et al., 1993).

Para utilização, na indústria alimentar, a pureza mínima permitida é de 99,5%, com um teor de sódio entre 7 e 8,9%. A viscosidade varia entre de 25,000-50,000 mPa a 25°C, dependendo do tipo de CMC escolhida, e não pode alterar a viscosidade final da bebida.

As CMC são eficazes na prevenção da precipitação tartárica. 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 (Crachereau et al., 2001), além disso 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.

A eficácia da CMC deve-se à sua propriedade de reduzir significativamente a taxa de crescimento de cristais: uma dose de 0,2 g/hl reduz em sete vezes o crescimento do cristal (Gerbaud, 1996). A CMC também modifica a forma de cristais de bitartrato de potássio.

No caso de vinhos destinados a uma segunda fermentação, a CMC originara mais estabilidade e uma bolha mais persistente. Apenas a CMC com um GP mais elevado causou um ligeiro aumento no tamanho da bolha, no entanto a inibição de cristalização foi semelhante (Maujean, 1997).

A CMC após adição aos vinhos tintos interagem, pelo menos parcialmente, com as frações de compostos fenólicos, formando agregados intermoleculares através de interações físico-químicas e aumentando a turvação. Os agregados CMC-polifenóis formados reduzem o efeito inibidor e o

desempenho da CMC. Portanto, a CMC não está bem adaptada à prevenção dos riscos de precipitações tartáricas nos vinhos tintos; não tanto pelas dificuldades em assegurar a estabilidade tartárica, mas sobretudo pelo efeito de aumento da turbidez e de precipitação da matéria corante (Moutounet M., Bouissou D., Escudier J.L., 2010).

1.6.3-Estabilização tartárica por diminuição do estado de sobressaturação

1.6.3.1-Eletrodiálise

A eletrodiálise é um método para separação de iões utilizando membranas seletivas que são permeáveis aos iões de acordo com suas cargas. Um campo elétrico move os iões num sentido ou noutro. É assim possível extrair uma grande quantidade de iões da solução.

O princípio da eletrodiálise baseia-se nas propriedades seletivas das membranas para permitir somente a passagem de catiões ou de aniões (Escudier et al., 1998). As experiências iniciais com eletrodiálise foram realizadas em 1975, mas levou 20 anos para desenvolver um sistema para estabilização tartárica de vinhos (Ribéreau-gayon et al., 1998).

Moutounet et al. (1994) fizeram um grande trabalho na identificação de membranas adequadas e no controlo do processo, para estabelecer as condições de utilização da eletrodiálise na estabilização tartárica do vinho, de modo a que cada vinho seja tratado de acordo com o seu nível específico de instabilidade.

Uma célula de eletrodiálise simples, consiste em dois compartimentos separados por membranas alternadas aniónicas e catiónicas. A diferença de potencial nos terminais de eléctros faz com que os catiões migrem na direção do cátodo e os aniões na direção do ânodo. Os catiões passam através da membrana catiónica-permeável e retidos no compartimento do concentrado, porque a próxima membrana é apenas permeável aos aniões.

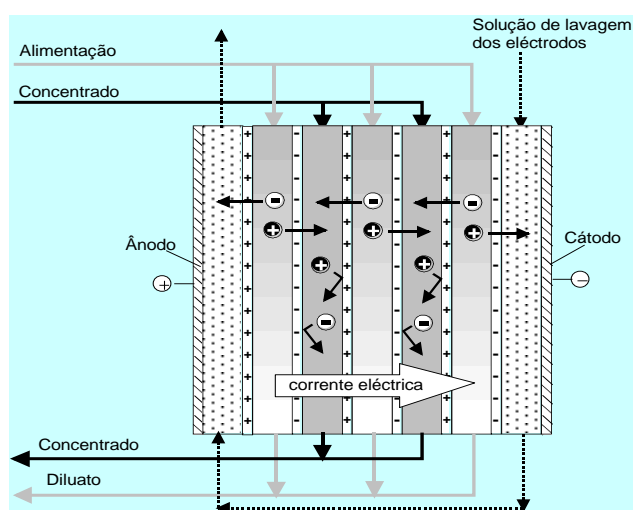


Figura. 1.4: Esquema de funcionamento da Electrodiálise extraído de Paulo Cameira dos Santos (2008)

Do mesmo modo, os aniões são atraídos para o elétrodo positivo, passando através da membrana permeável aos aniões e são concentradas no compartimento do concentrado, porque a próxima membrana é apenas permeável aos catiões (Fig. 1.4). À medida que o processo continua, o compartimento da alimentação (onde passa o vinho) perde seus iões (catiões e aniões) e seu conteúdo é conhecido como o "diluato". O compartimento enriquecido pelos iões que recebeu é conhecido como o "concentrado".

Um eletrodializador consiste numa série destas células, com até 700 pares de membranas dispostas como um filtro de prensa. O sistema é submetido a uma diferença de potencial na ordem de 1 V/cm e o concentrado gradualmente acumula-se alternadamente nas células de concentrado, enquanto a solução nas outras células torna-se diluído. Um quadro separador permite a circulação uniforme do vinho, em camada fina (0,3-2 mm), através cada membrana. O diluato (o vinho tratado) e o concentrado (solução salina) são recolhidos separadamente. As soluções podem ser tratadas novamente, quer para diminuir o teor de iões do vinho tratado, ou para aumentar a carga iónica do concentrado, diminuindo assim o volume de resíduos. Os eléctrodos em cada extremidade do eletrodializador estão banhados no eletrólito num especial compartimento.

As membranas de eletrodiálise são películas de 100-200 μm de espessura, consistindo em grupos de funções iónicas embutidos num polímero de matriz orgânica. Os radicais sulfónicos são utilizados para membranas permeáveis a catiões e o amónio quaternário para membranas permeáveis a aniões.

A cinética de transferência de iões de uma membrana em especial para uma dada força iónica depende de vários parâmetros, incluindo a dimensão e mobilidade do soluto, que definem a velocidade constante. Estas variáveis explicam as diferenças na migração observadas quando os diferentes iões são tratados com várias membranas (Audinos, 1983). O potássio é o catião que migra mais facilmente, enquanto o Na^+ e Ca^{2+} são muito menos móveis e consequentemente, menos extraídos. Entre os aniões, o ácido tartárico e, possivelmente, o ácido acético são os que têm a mobilidade mais reduzida.

O desempenho da membrana deve atender aos seguintes critérios:

1. Uma redução máxima no teor alcoólico de 0,1% vol.
2. Uma redução de pH inferior a 0,25 unidades de pH.
3. Uma redução máxima da acidez volátil de 0,11 g/l (expresso em ac. Acético)
4. Não deve afectar os componentes não-iônicos do vinho, em particular, polifenóis e os polissacarídeos.
5. As membranas devem ser conservadas e higienizadas com substâncias autorizadas para utilização na preparação de alimentos.

6. As membranas devem estar marcadas para permitir a verificação da alternância na pilha.
7. O mecanismo de comando e controle deve ser ter em conta a instabilidade particular de cada vinho, de modo a eliminar apenas a fração sobressaturada do THK e do TCa.

O controlo do processo é efetuado através do Grau de Instabilidade Tartárica (GIT) A taxa de desionização a aplicar no tratamento do vinho é igual valor GIT.

1.6.3.2-Permutadores de iões

A primeira referência à utilização de permutadores de iões está numa passagem bíblica (Exodus 15:25), em que Moisés, conduzindo o seu povo através do deserto, converteu água amarga em água doce utilizando uns ramos secos de árvore, este fenómeno poderá ser interpretado como uma permuta iónica exercida pela celulose oxidada presente na madeira.

A descoberta do fenómeno de troca iónica é geralmente atribuído aos químicos ingleses Thompson e Way, em 1852, que investigavam as propriedades do solo.

A primeira resina de troca-iónica sintética foi fabricada por dois ingleses, Adams e Holmes (1935) por condensação de vários fenóis e de formaldeído com poliamida, tornando possível pela primeira vez, a desmineralização da água à escala industrial com resinas formofenólicas.

As reações de troca iónica são realizadas com resinas insolúveis de polímeros, ativadas com vários grupos funcionais. Este material polimerizado é geralmente baseado numa mistura de estireno e vinilbenzeno, normalmente designadas por poliestirénicas. Ao misturar uma certa quantidade de divinilbenzeno (DVB) ao estireno, o polímero adquire uma forma polimerizada tornando-se totalmente insolúvel (Mira H., 2004).

O radical activo das resinas catónicas é geralmente sulfónico (-SO₃H), mas o ácido carboxílico também pode ser utilizado. A taxa de permuta de iões depende do tipo de resina: tamanho do grão, porosidade e distensibilidade. Uma resina geralmente tem uma afinidade específica para cada um dos diferentes iões. Este fenómeno é devido a muitos fatores, incluindo a estrutura polimerizada da matriz, as características químicas dos radicais, da capacidade de troca e do pH. No caso de catiões, as leis de afinidade indicam (Ribéreau-Gayon et al, 1977):

1. A facilidade de troca **aumenta com a valência** ($K^+ < Ca^{2+} < Al^{3+}$) do permutador de iões. Isto significa que, os iões divalentes do vinho, tais como cálcio e magnésio, são fixados na resina preferencialmente em relação aos iões monovalentes de sódio e potássio.

2. Se dois iões têm a mesma valência, a facilidade de troca **aumenta com o número atómico**. O potássio é fixado preferencialmente ao sódio e o cálcio preferencialmente ao magnésio.

3. No caso de 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 o permutador.

As resinas são definidas pela sua capacidade de troca, ou pela quantidade total de iões que podem ser mobilizados por unidade de massa de permutador. A troca é expressa em meq/g de catiões trocados ou pelo peso em miliequivalente de resina.

Estes cálculos são relativamente simples, no caso de permutadores catiónicos sulfonados nos quais a reação de permuta é rápida. A resina é regenerada primeiro com H^+ e, depois lavada com água (o mais isenta de catiões possível) para remover o ácido em excesso no permutador. As resinas catiónicas permutam 4-5 meq/g; o peso do miliequivalente de resina é, portanto, de 200-250 mg (Ribéreau-Gayon et al, 1998).

1.6.3.2.1-Permutadores de iões em enologia

As primeiras tentativas para utilizações enológicas de permutadores de iões datam dos anos 1950. Mas só foram aceites em 2009 pelo regulamento (CE) nº 606/2009 da comissão europeia para os permutadores de catiões. Estes são capazes de promover a estabilidade tartárica, removendo K^+ e Ca^{2+} , acidificar vinho por adição de H^+ e, possivelmente, prevenir casse férrica, reduzindo o teor de Fe^3 . No entanto, este processo pode ser brutal, ainda que temporariamente, envolve grandes variações no pH do vinho: o pH cai para 1,8 na saída do permutador de catiões.

As resinas usadas no vinho devem obedecer a vários critérios: resistência mecânica, insolubilidade total no vinho, ausência de gostos estranhos e possibilidade de serem regeneradas muitas vezes. As resinas sulfónicas de permuta catiónica são totalmente insolúveis. Para além da sua capacidade de troca iónica, as resinas têm uma estrutura microporosa que lhes confere propriedades de absorção. Que pode ser muito útil na indústria agro-alimentar, especialmente na eliminação de fenóis condensados (Ribéreau-Gayon et al, 1998).

A utilização das resinas catiónicas para estabilização tartárica baseia-se na capacidade destas de captar Ca^{2+} e K^+ substituindo-os por Na^+ ou H^+ . Deste modo, diminui-se o estado de sobressaturação do bicarbonato e do tartarato neutro de cálcio, permitindo a sua solubilidade e, evita-se a sua posterior cristalização e precipitação no vinho.

As resinas podem ser imersas diretamente no vinho, ou preferencialmente por passagem (por infiltração) em coluna. As resinas de sódio e magnésio podem ser utilizadas para remover K^+ e prevenir as precipitações tartáricas, sem alterar muito o pH. Quando o vinho é tratado com uma resina catiónica na forma de sódio, o Na^+ da resina é trocado com K^+ (e outros catiões, tais como Ca^{2+} e Mg^{2+}) do vinho, formando bitartarato de sódio, que é mais solúvel. Ocorre uma ligeira redução da acidez e um aumento do teor de sódio do vinho poderá ser indesejável.

Quando o vinho é tratado com uma resina catiónica na forma de hidrogénio, quase todos os catiões do vinho são substituídos por iões H^+ , provocando uma considerável diminuição do pH (de 3,4 a 1,8) no vinho permutado. A utilização destas resinas, de ciclo hidrogénio, podem ser úteis para vinhos com baixa acidez total e pH alto.

Na prática, a diminuição do pH está limitada a apenas uma fração do vinho, onde é aplicado o tratamento. Mourgues (1993) sugere que a proporção do volume total a ser tratada (cerca de 20%) deve ser determinada pelo cálculo do grau de instabilidade tartárica (GIT). A redução percentual na condutividade corresponde à percentagem de vinho a ser tratada, em que a maior parte do potássio irá ser removido (Ribéreau-Gayon et al, 1998).

Em alguns países (como Austrália), a permuta iónica é aplicada ao mosto de uva (30-40% do volume total).

1.6.3.2-Implementação prática de uma resina catiónica

Ribéreau-Gayon et al, (1998), propõem o seguinte procedimento para a utilização dos permutadores de iões. A primeira operação consiste em lavagem da coluna de baixo para cima com água. A Regeneração Realiza-se então de cima para baixo, com cerca de 10 vezes o volume da resina, utilizando:

- a) 2-4% de solução de H_2SO_4 ou 2-10% de solução de HCl (em ciclo ácido),
- b) 10% de solução de NaCl (em ciclo de sódio) ou
- c) 2,5% de solução de $MgCl_2$ (ciclo de magnésio).

A regeneração mista é também possível. Além da sua capacidade de permuta iónica, as resinas absorvem, também, polifenóis e outros polímeros que afetam suas propriedades de troca.

Após a regeneração a coluna deve então ser novamente enxaguada, utilizando um volume de água igual a 6-12 vezes o volume da resina. O sistema está então pronto para o tratamento do vinho. O vinho flui através da coluna de resina de cima para baixo, com um caudal da ordem de 8 vezes o volume de resina por hora.

Com um volume de resina podem tratar-se aproximadamente 45 volumes de vinho por cada ciclo de tratamento. O final do ciclo pode ser facilmente detectado por medição do aumento do pH ou da condutividade.

No final do ciclo a resina deve ser enxaguada com um volume de água igual a 5-10 vezes o volume da resina e, novamente regenerada.

1.7-NANOFILTRAÇÃO

A Nanofiltração (NF) é uma tecnologia de filtração *cross-flow*, fluxo tangencial ao meio filtrante, que se situa entre a ultrafiltração (UF) e a osmose inversa (OI).

A nanofiltração do vinho é baseada na tendência das moléculas mais pequenas atravessarem uma membrana semi-permeável, em fluxo tangencial a alta pressão, mais facilmente do que as grandes. Considera-se por "**Retentado**", o fluxo de vinho que é retido pela membrana e por "**Permeado**", o fluxo dos componentes de baixo peso molecular que passam através da membrana.

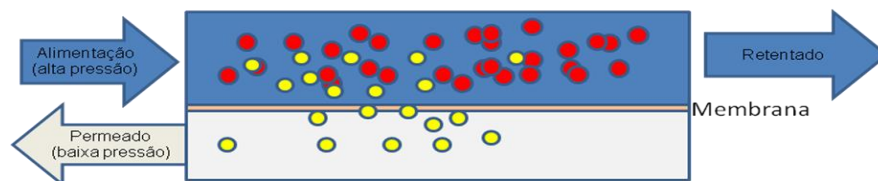


Figura 1.5:- Esquema de funcionamento de uma membrana de nanofiltração

As membranas de nanofiltração são normalmente classificadas pelo corte (separação) do peso molecular, *molecular weight cut-off (MWCO)* e, não pelo diâmetro nominal do poro, que é medido em Daltons (**unidade de massa atômica**, é uma unidade de medida de massa definida como 1/12 da massa de um átomo de carbono 12). O MWCO refere-se ao soluto de menor peso molecular que fica 90% retido pela membrana. Esta definição não está, contudo, padronizada, e MWCO pode também ser definido como o peso molecular de 80% dos solutos que são impedidos de difusão através de uma membrana.

Usualmente considera-se que:

- **Osmose Inversa** é um processo de remoção de água por filtração a alta pressão (cerca de 70bar), para separação de compostos de baixo peso molecular, com um MWCO de 50 a 150 Da.
- **Nanofiltração** é um processo de filtração entre UF e OR, funciona com pressões entre os 10 e os 35bar, que proporciona separações bastante específicas de compostos de baixo peso molecular, tais como sais minerais dissolvidos, com um MWCO de 150 a 5.000 Da,
- **Ultrafiltração** é um processo de filtração seletivo, que funciona a pressões entre os 2e os 10 bar, utilizado para concentrar e purificar componentes de peso molecular médio a alto, tais como açúcares e fenóis voláteis, com um MWCO 3.500 a 100.000 Da.
- **Microfiltração** é um processo de separação, a pressões entre os 0,5 e 8 Bar, de componentes em suspensão com alto peso molecular, tais como microrganismos e de compostos coloidais, com uma porosidade de 0,1 a 1 Micron (μm).

A figura 1.6 representa esquematicamente a classificação dos diferentes tipos de filtração e respetivas permeabilidades.

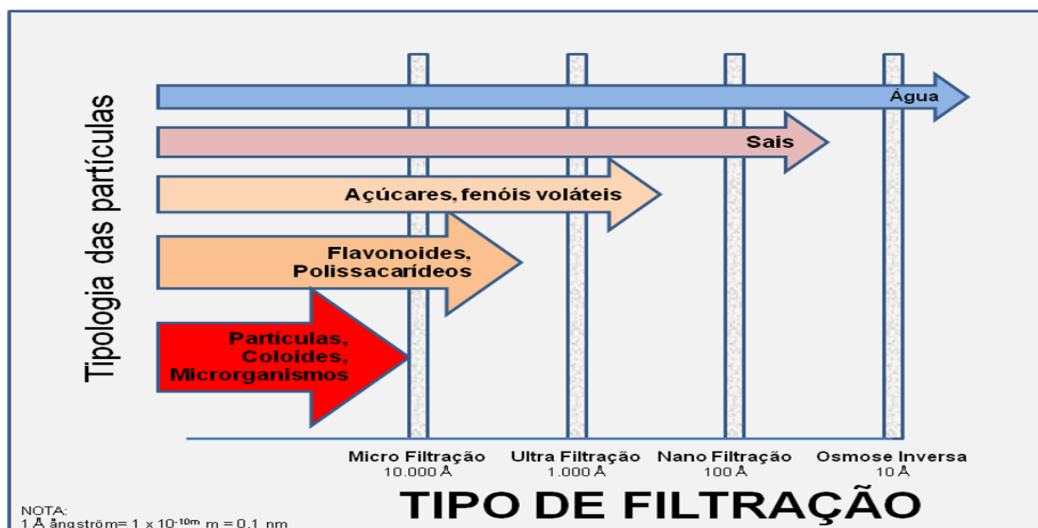


Figura 1.6:- Caracterização dos diferentes tipos de filtração

Assim, escolhendo o tipo de filtração e a membrana adequada, podemos separar diversas moléculas do vinho, a Menstar®, indica, no quadro seguinte, o peso molecular de diversos constituintes do vinho:

Tabela 1.2: Peso molecular dos constituintes do vinho segundo a Menstar®,

Componentes do vinho	Peso Molecular
Água	18 Da
Dióxido de carbono	44 Da
Acetaldeído	44 Da
Etanol	46 Da
Ácido Acético	60 Da
Acetato de etilo	88 Da
Ácido Láctico	90 Da
Ácido Málico	134 Da
Acido Tartárico	150 Da
Fenóis voláteis	120 to 150 Da
Glucose/Frutose	180 Da
Flavonoides	>300 Da

1.7.1-Tipos de membranas

Existem diversos tipos de membranas de nanofiltração, cada uma pode ser classificada pela sua porosidade, que definirá a capacidade de separação dos sólidos a serem retidos conforme o seu tamanho, índice de rejeição ao cloreto de sódio (fundamental para a dessalinização da água salgada)

e material de construção. Podem ser produzidas em PA (Poliamida), PVDF (Difluoreto de Polivinilideno), o PTFE (Politetrafluoretileno), PES (Poliestersulfona), entre outros

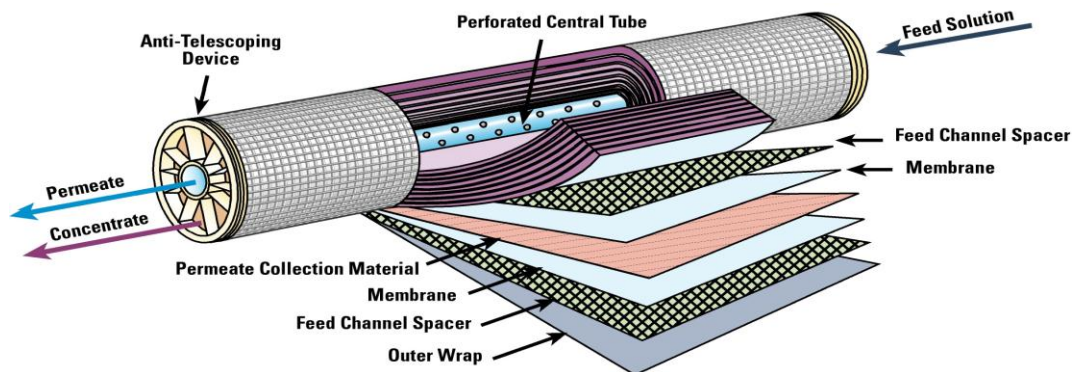


Figura 1.7: Esquema de uma membrana em espiral (retirado de UF Bierle)

A configuração em **espiral** é a mais comum em enologia. É constituída por membranas planas, suportes e espaçadores que são fixados e enrolados em redor de um tubo colector central por onde flui o permeado.

1.7.2- Aplicações em enologia

A aplicação de técnicas de nanofiltração ou de osmose inversa ao vinho está mais desenvolvida nos "novos países produtores", como a Austrália e os Estados Unidos, que não impõem as restrições existentes na Europa, onde apenas são permitidas para a concentração ou redução do teor de açúcar do mosto ou na desalcoolização do vinho.

1.7.2.1- Redução do teor de açúcar do mosto para redução do teor alcoólico do vinho

Este processo baseia-se numa redução do teor de açúcar de mostos, assim permitindo um menor grau alcoólico do vinho resultante da fermentação alcoólica. Este processo está patenteado pela empresa Vaslin-Bucher que o comercializa com o nome REDUX®. O processo compreende duas unidades de membranas; numa primeira fase, a ultrafiltração produz um mosto clarificado com o mesmo teor em açúcar que o mosto inicial; numa segunda fase, apenas uma parte deste mosto clarificado é depois concentrado por nanofiltração e o permeado aí produzido, composto fundamentalmente por água e ácidos, é reincorporado no mosto original, baixando o seu teor em açúcar. A parte do mosto que foi concentrada é rejeitada, ou pode ser aproveitada para incorporação num mosto com baixo teor em açúcar.

A nanofiltração produz caudais maiores que a osmose inversa. Quanto maior for o MWCO da membrana, maior será a passagem de ácidos e de potássio para o permeado, permitindo uma reintrodução parcial da acidez com a água recuperada. Isto tem particular importância em climas quentes onde a acidez já é naturalmente baixa, desta forma o equilíbrio ácido do mosto tratado é pouco afetado por este processo.

1.7.2.2-Redução do teor alcoólico do vinho

Esta técnica baseia-se na separação, por osmose inversa, de água e de álcool a partir do vinho, o permeado é então destilado, para remoção do álcool, sendo posteriormente reintroduzido no vinho a tratar, baixando o teor alcoólico. Esta desalcoholização é realizada após a fermentação maloláctico, nos vinhos tintos, e no final da fermentação alcoólica, nos vinhos brancos.

A nanofiltração torna o processo mais rápido, aumentando o caudal do permeado e levando a uma poupança de custos.

1.7.2.3-Remoção do ácido málico do mosto

O processo compreende duas fases de nanofiltração; na primeira, o permeado assim obtido contém água, ácido málico, ácido tartárico, e vestígios de outros componentes do mosto. De seguida o permeado é neutralizado, a pH8 usando hidróxido de potássio. Na segunda etapa, o permeado neutralizado é de novo nanofiltrado, o malato de potássio é, assim, retido pela membrana. O permeado é depois reincorporado ao mosto, baixando o teor de ácido málico no mosto.

1.7.2.4-Redução da acidez volátil em vinhos

O processo para reduzir acidez volátil nos vinhos combina a nanofiltração, ou osmose inversa, com resinas de permuta aniónica: O permeado obtido, contendo ácido acético, é tratado com resinas aniónicas fracas (para remoção do ácido acético) e depois reincorporado ao vinho inicial (processo Vinovation®). O processo continua em "batch" até que o grau desejado de redução da acidez volátil é alcançado.

Outra possibilidade é neutralizar o permeado, a pH 8, com hidróxido de potássio, voltar a nanofiltrá-lo, para reter o acetato de potássio e reincorporado no vinho.

1.7.2.5-Redução de "off flavours"

O processo de redução de defeitos (off flavours) do vinho, como o gosto a rolha (TCA-2,4,6-tricloroanisol) e o "suor de cavalo" (4-etil-fenol), combina a nanofiltração, com colunas de carvão desodorizante: O permeado obtido, contendo os "off flavours", é tratado numa coluna de carvão desodorizante (para remoção dos mesmos) e depois reincorporado ao vinho inicial. O processo continua em "batch" até atingir o grau desejado pelo enólogo.

2-MATERIAIS E MÉTODOS

2.1-ESCOLHA DOS VINHOS

Foram escolhidos três vinhos tintos do Ribatejo, da empresa Falua, Sociedade de Vinhos SA., selecionados pelo seu diferente conteúdo em potássio e pelo elevado grau de instabilidade tartárica (GIT), avaliado pelo ensaio de referência da empresa.

2.2-DETERMINAÇÃO DO GIT, DA FALUA SOCIEDADE DE VINHOS SA.

Mede-se a condutividade inicial (CI) do vinho, de seguida coloca-se a amostra no congelador (-18°C) durante 8 horas. Passado este tempo retira-se a amostrado congelador e descongela-se. Verifica-se a existência de precipitado e mede-se a condutividade final (CF) do vinho. Se ocorrer precipitado, o vinho não está estável. Se não ocorrer precipitado, o vinho está estável.

O Grau de Instabilidade Tartárica (GIT) é calculado pela seguinte fórmula:

$$\text{GIT}(\%) = \text{CF} / \text{CI}$$

2.3-ESCOLHA DAS MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO

As membranas utilizadas foram 4040 XN45 TSF da TriSep, que são fabricadas com base em tecnologia patenteada e desenvolvida pela DuPont. A estrutura química desta membrana permite que tenha uma menor incrustação biológica do que a fixada pela Norma '344 para membranas de nanofiltração. Esta membrana não é hidrolisada ou oxidada segundo a norma ACM para membranas de Osmose Inversa, mas sim, fabricada para possuir o caudal e as propriedades de rejeição de uma membrana de Nanofiltração. Isto torna a XN45 mais robusta e com maior resistência química do que uma membrana nanofiltração fabricada por um processo semelhante ao das membranas de Osmose Inversa.

A membrana 4040-XN45-TSF é uma membrana de poliamida com piperazina para nanofiltração. Tem 40" (1.016 mm) de comprimento, 4" (101 mm) diâmetro, e 0,75" (19,1 mm) de diâmetro do tubo para o permeado e com um MWCO de cerca de 500 Daltons.

A membrana XN45 foi especialmente escolhida porque permite que os iões monovalentes, como o potássio, passem através da membrana, rejeitando os iões divalentes ou as moléculas orgânicas de baixo peso molecular tais como açúcares. Desta forma, podemos obter um permeado "rico" em potássio e ausente de polifenóis e polissacarídeos, que são fixados nas resinas catiónicas.

A sua rejeição nominal é 10-30% para um soluto de NaCl e superior a 90% para MgSO₄ e sacarose. As suas aplicações típicas incluem desmineralização de solutos orgânicos, o processamento de corantes, e separações de compostos orgânicos.

Tabela 2.1: Resumo das características da membrana Trisep 4040-XN45-TSF

Tipo de membrana	XN45 membrana de Poliamida
Configuração	Membrana espiralada
Área ativa da membrana	7,9 m ²
MWCO (molecular weight cut-off)	500 Da
Débito de permeado	7 m ³ /dia
Rejeição média de sal (%)	95%
Rejeição mínima de sal (%)	92%
Pressão recomendada	3 - 14 bar
Pressão máxima	41 bar
Temperatura de trabalho recomendada	2 - 45°C
Gama de pH	2 a 11
Fluxo de alimentação máximo	4,5 m ³ /hr
Turbidez máxima	1 NTU
Comprimento	1.016 mm (40")
Diâmetro	101 mm (4")
Diâmetro do tubo do permeado	19,1 mm
Espaçador de alimentação	0,33 mm

2.4-ENSAIO DE RESINAS

Foram testadas quatro resinas diferentes, Dowex Monosphere 88 H, a Amberjet 1200 H, a Pentaque Stab e a AEB (fichas técnicas em anexo). Todas as resinas são em Estireno-Divinilbenzeno, sendo que três são do tipo gel, microporosas, e uma macroporosa, a Dowex Monosphere 88 H.

Tabela 2.2: Características Físicas e Químicas das resinas

Designação	AEB	Amberjet 1200 H	Dowex Monosphere 88	Pentacque Stab
Matriz	Estireno-DVB Gel	Estireno-DVB Gel	Estireno-DVB macroporosa	Estireno-DVB Gel
Tipo de resina	Fortemente ácida	Fortemente ácida	Fortemente ácida	Fortemente ácida
Forma iónica	H ⁺	H ⁺	H ⁺	H ⁺
Grupos funcionais	Ácido sulfónico	Ácido sulfónico	Ácido sulfónico	Ácido sulfónico
Forma física e aparência	Esferas castanho claro	Esferas ambar	Esferas castanho claro	Esferas amarelo acastanhado
Capacidade de Total de Troca	1,4 eq / l	1,8 eq / l	1,8 eq / l	2,4 eq / l
Tamanho médio de partícula	300 a 1200 µm	630+-50 µm	500 a 600 µm	500 a 1500 µm
Temperatura de trabalho	130°C	135°C	93°C	100°C
Massa volumica aparente		800 g/l	800 g/l	850 g/l
Retenção de humidade		49-55%	42-50%	42-48%

2.4.1-Condições do ensaio

Foram criadas seis (6) colunas de testes, com uma altura de 40 cm e 2 cm de diâmetro interno, onde foram colocados 50 ml de resina. Por cada resina foram feitas três (3) repetições, deste modo ensaiaram-se duas resinas de cada vez.



Figura 2.1: Colunas de ensaio de resinas catiónicas

As resinas foram previamente hidratadas com água destilada em dez vezes o seu volume (10 **bv** - *bed-volume*), durante 24 horas. De seguida, foram condicionadas com um volume dez vezes superior, de uma solução de ácido sulfúrico a 10% durante 12 horas. Por fim foram lavadas com água

destilada, controlando o pH do efluente, até atingir o valor da água original. Assim, assegurou-se que toda a solução condicionante foi efetivamente removida.

Foi utilizada na percolação uma solução modelo a 13% vol., com uma concentração de potássio semelhante à do vinho, preparada da seguinte forma:

- Álcool etílico a 96% vol. - 0,1360 ml para 1 litros de água
- Bicarbonato de potássio - 5 g/l
- Acertado o pH a 3,5 com ácido tartárico

O caudal das colunas foi acertado para 8 bv/h, isto é. 400 ml/h, e as amostras recolhidas de hora a hora, durante seis horas (48 bv). Foi medida a condutividade, o pH e o teor de potássio.

2.5-ENSAIO DE CONSOCIAÇÃO DE NANOFILTRAÇÃO E PERMUTA CATIÓNICA

Um dos problemas maiores da percolação direta do vinho numa resina catiónica é a adsorção de polifenóis, polissacarídeos e coloides protectores (Ribereau-Gayon et al.,1998). A permuta catiónica do permeado, por nanofiltração, de um vinho, trocando K^+ e Ca^{++} por H^+ , baixando o estado de sobressaturação do vinho, evita o contacto direto deste com as resinas, não afetando a sua composição fenólica e coloidal.

Os ensaios á escala industrial foram efetuadas em três repetições de 1.000 l, para cada um dos vinhos. Foi utilizado um equipamento **Vaslin Bucher, OSMOTOP 300**, com 8 membranas TriSep, 4040 XN45 TSF de nanofiltração, ao qual foi acoplado uma coluna de 75 litros de resina catiónica STAB, da Penctaque. A decisão de utilizar esta resina foi de ordem prática, pois esta coluna é de fácil utilização e já estava preparada para laboração. Construir uma coluna nova era mais difícil, moroso e oneroso.

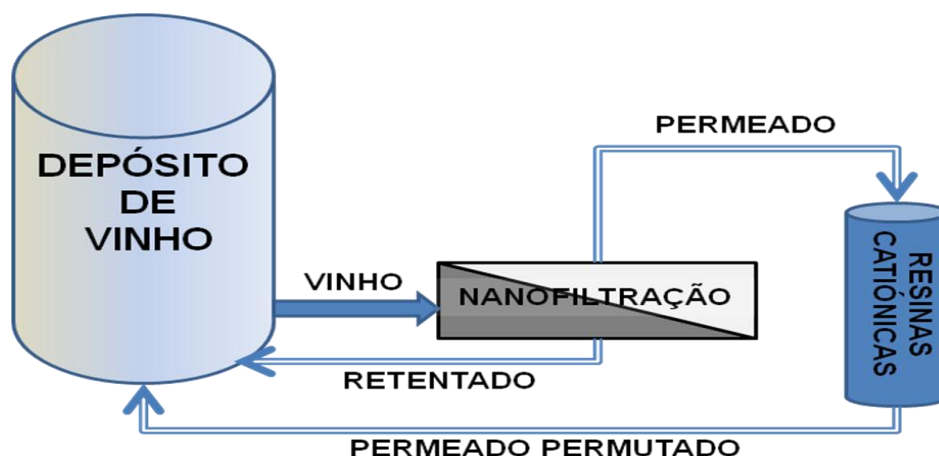


Figura 2.2: Esquema geral do ensaio industrial



Figura 2.3: Fotografia do ensaio industrial

A nanofiltração funcionou a 14 bar de pressão, com um caudal de permeado de 600 l/h. O controlo da permeabilidade é feito por medição do caudal horário do permeado, quando começa a diminuir, indica que as membranas estão a ficar colmatadas e devem se lavadas.

As lavagens foram efetuadas com:

1. Enxaguamento de 10 minutos de água corrente
2. Detergência de 30 minutos com uma solução de soda comercial a 0.5%
3. Enxaguamento de 10 minutos de água corrente
4. Uma solução de 5 g/l de ácido cítrico e 100 mg/l de SO_2 , é utilizada para a conservação das membranas dentro do próprio equipamento.

A permuta iónica decorreu com um caudal constante de 600 l/h, equivalente a 8 bv/h. O controlo do estado de permuta das resinas é efetuado por medição do pH do efluente, quando começa a subir indica que estas estão a ficar saturadas e devem ser regeneradas.

As lavagens e regenerações da coluna foram feitas do seguinte modo:

1. Contra lavagem com água corrente, para promover a descolmatação do leite, durante 15 minutos com um caudal de 1.150 l/h, gastando aproximadamente 4 bv (300 litros) de água.
2. Regeneração com ácido clorídrico a 30%, numa solução aquosa a 15%, durante 30 minutos com um caudal de 350 l/h, gastando aproximadamente 2 bv (150 litros) de água e 25 l de ác. clorídrico.
3. Enxaguamento para remoção do ác. clorídrico, com água corrente durante 30 minutos com um caudal de 300 l/h, gastando aproximadamente 2 bv (150 litros) de água.
4. Lavagem final com água corrente durante 20 minutos com um caudal de 1.150 l/h, gastando aproximadamente 5 bv (380 litros) de água.

O teste de usual da Falua Sociedade de Vinhos SA., é o teste do frigorífico, -18°C durante 8 horas. Assim, a taxa de desionização foi calculada pela diferença, percentual, de condutividade do vinho antes e depois do teste do frigorífico. Desta forma procurou manter-se o padrão de referência, da estabilidade tartárica, da empresa, assumindo que este teste é demasiado drástico e com as críticas referidas no capítulo anterior.

O controlo do processo foi feito por medição da condutividade do vinho, do permeado e do permeado permutado, de 15 em 15 minutos, até atingir a condutividade final calculada segundo o teste interno da Falua Sociedade de Vinhos SA.

Foram colhidas amostras dos vinhos testemunhas, dos vinhos tratados, dos permeados iniciais e finais, assim como dos permeados após permuta no início e fim do processo, para análise sumária (Título Alcoométrico Volúmico, Ac. Total, Ac. Volátil e pH), análise da Intensidade Corante (IC), Tonalidade (Ton), Índice de Polifenóis Totais (IPT), Antocianas, Taninos, condutividade, potássio, cálcio e estabilidade tartárica.

Paralelamente foi efetuado um ensaio de permuta direta por cada tipo de vinho, terminando esta quando se atingisse a condutividade determinada pelo GIT, calculado para o vinho respetivo.

2.6-DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

As determinações analíticas foram realizadas pelos laboratórios do grupo João Portugal Ramos, na Falua Sociedade de Vinhos SA., em Almeirim, e na J. Portugal Ramos Vinhos SA., em Estremoz. A análise sensorial foi realizada pela Câmara de Provadores da Comissão Vitivinícola do Tejo, nas suas instalações.

2.6.1-Análise Sumária, IC, Ton, IPT e condutividade

O Título Alcoométrico Volúmico, foi analisado por ebulliometria (método usual); a Ac. Total, por titulação com NaOH a 0,1 N na presença de azul de Bromotimol (método de referência); a Ac. Volátil, pelo método Kasenave (método de referência).

A análise de pH foi determinada por um potenciómetro pH-Burette 24 1S, da Crison.

A análise do potássio e do cálcio foram também realizadas num equipamento Reflectoquant®, por fita teste 117985 Potassium Test e 116125 Calcium Test.

A condutividade foi medida por um equipamento VWR SympHony Conductivity Meter 1247001 SP80PC, nos ensaios de resinas, industriais e testes GIR.

A intensidade Corante (IC) foi medida a pela soma das absorvâncias a 420, 520, 620 nm, a Tonalidade (Ton) pela relação 420/520 nm e o Índice de Polifenóis Totais (IPT) pela medição a 280 nm, num espectrofotómetro Perkin Elmer, Lambda 25 UV/Vis.

As antocianas e taninos foram calculados pelo método de Puissant-León (Blouin J. Techniques d'analyses des moûtes et des vins. Ed.Dujardin Salleron, Paris. 1992), segundo as formulas:

$$\text{Antocianas (mg/l)} = 100 (22,76 \times D520)$$

$$\text{Taninos (mg/l)} = 100 \times 76 (D280 - 0,6 \times D520 - 0,4 (D320 - 0,2 \times D520))$$

2.6.2-Análise sensorial

O grupo de prova foi constituído pelos provadores da Câmara de Provadores da Comissão Vitivinícola do Tejo, conjuntamente com alguns enólogos convidados.

Foram efetuadas testes triangulares, testemunha contra ensaio, dos vários ensaios, num total de 9 testes. No final foram feitos três testes de ranking por preferência hedónica, um por tipo de vinho, incluindo a testemunha, os três ensaios e o ensaio de passagem direta.

2.6.3Análise estatística

As provas triangulares foram estatisticamente analisadas segundo a ISO 4120/83 (Sensory analysis-Methodology-Triangular test) sendo a interpretação dos resultados efectuada mediante a tabela correspondente.

As provas de ranking foram estatisticamente analisadas segundo a ISO 8587/88 (Sensory analysis-Methodology-Ranking) sendo a interpretação dos resultados efectuada mediante a aplicação do Friedman Test e tabela correspondente.

3-RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1-ENSAIO DE RESINAS

O ensaio de diferentes resinas teve como objetivo avaliar o seu comportamento na retenção de potássio ao longo de seis horas, equivalente a 48 bv. (bed volume), a fim de avaliar qual ou quais apresentam maior taxa de retenção e maior longevidade. Foram retiradas amostras de hora a hora, de 8 bv. em 8 bv., e analisado o pH, condutividade e teor de potássio. Os ensaios foram feitos com uma solução hidroalcoólica padrão com a seguinte composição:

- Titulo Alcoométrico Volumico - 13,1% vol.
- pH - 3,56
- Potássio -1.30 g/l
- Condutividade - 2375 μ s

Calculou-se a taxa de redução corresponde à diminuição do valor percentual de cada parâmetro, após passagem pela resina durante o ensaio, comparando com o valor inicial da solução.

$$\text{Taxa de redução (TR)} = \left(1 - \frac{\text{Valor após passagem.}}{\text{Valor de inicial}}\right)\%$$

Foram feitas as médias e desvio padrão (em apêndice) dos três ensaios de cada resina e apresentados os resultados em gráficos comparativos, das quatro resinas, por cada um dos parâmetros analisados.

3.1.1-Evolução da Taxa de Redução do pH

O gráfico da figura abaixo mostra a evolução da taxa de redução do pH ao longo de seis horas. Como podemos observar existe uma ligeira diminuição da Taxa de Redução do pH a partir da quarta hora para as resinas Pentacque Stab e Dowex Monosphere 88 e, a partir da quinta hora para a resina AEB. A resina Amberjet 1200H manteve-se sempre mais estável e com uma TR ligeiramente superior, cerca de 2%.

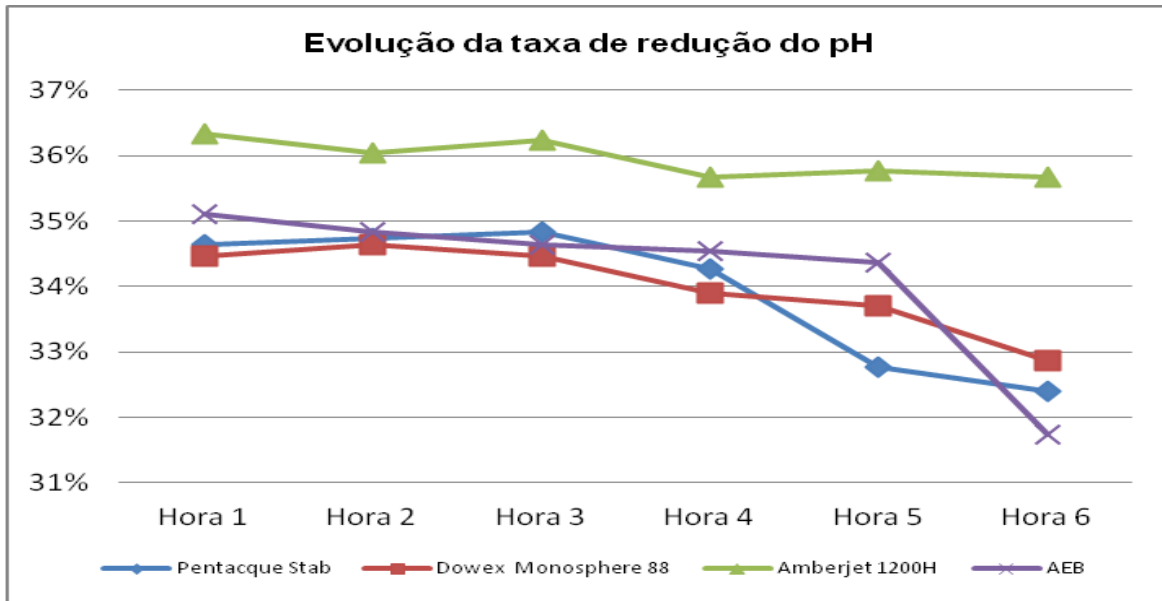


Figura 3.1: Evolução da Taxa de Redução do pH

3.1.2-Evolução da Taxa de Redução do Potássio

O gráfico da figura abaixo mostra a evolução da taxa de redução do K^+ ao longo de seis horas. Como podemos observar existe uma ligeira diminuição ao longo do ensaio para todas as resinas.

As resinas Pentacque Stab e Dowex Monosphere 88 e AEB tiveram um comportamento muito próximo, enquanto a resina Amberjet 1200H manteve uma TR de K^+ ligeiramente superior, cerca de 6%.

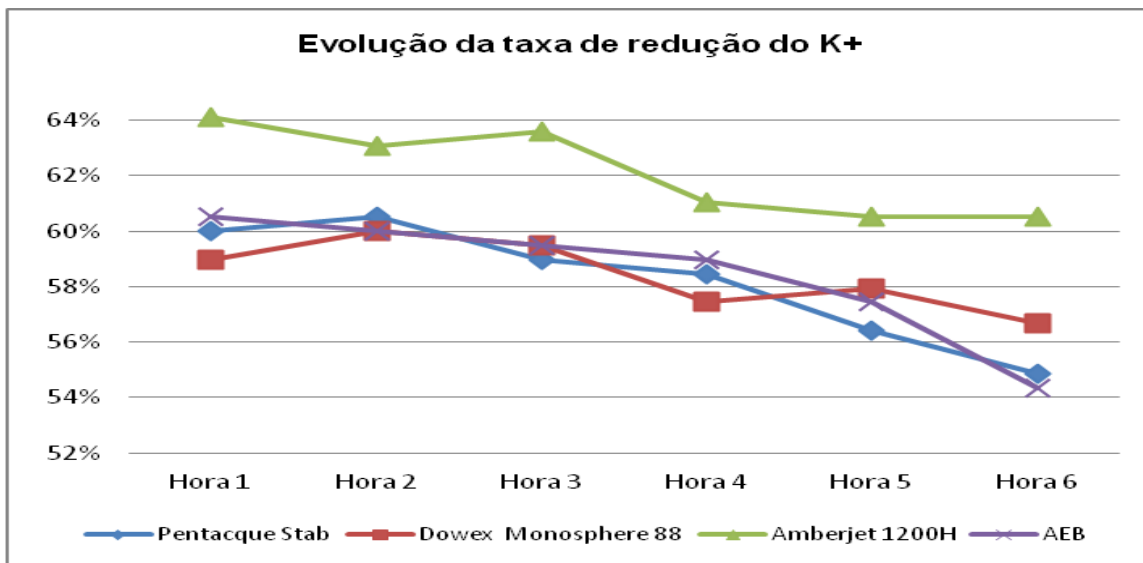


Figura 3.2: Evolução da Taxa de Redução do Potássio

3.1.3-Evolução da Taxa de Redução da Condutividade

O gráfico da figura abaixo mostra a evolução da taxa de redução da condutividade ao longo de seis horas. Como podemos observar existe uma ligeira diminuição ao longo do ensaio para todas as resinas.

As resinas Pentacque Stab e Dowex Monosphere 88 e AEB tiveram um comportamento muito próximo, enquanto a resina Amberjet 1200H manteve uma TR da condutividade ligeiramente superior, cerca de 2%.

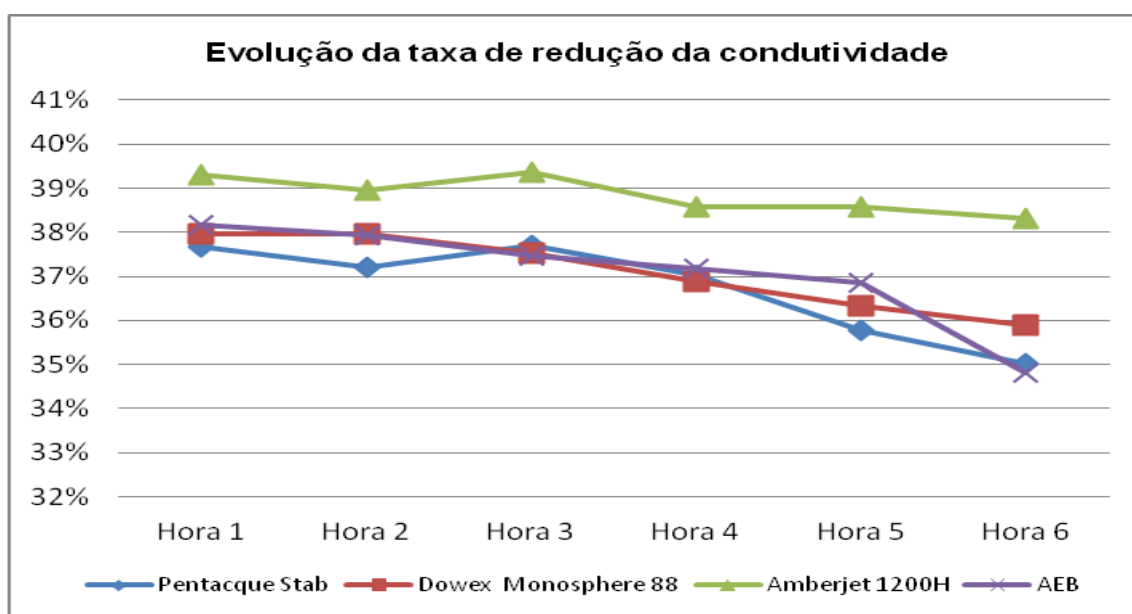


Figura 3.3: Evolução da Taxa de Redução da condutividade

3.1.4-Avaliação final do ensaio de resinas

Verificou-se que as resinas apresentam comportamento semelhante, sem que se tenha atingido a saturação para nenhuma delas, mesmo após 6 horas e 48 bv. de permuta. A Amberlite 1200H parece mostrar um desempenho ligeiramente melhor que as outras, a diferença é relativamente pequena para tirar qualquer conclusão.

3.2-ENSAIOS DE ESTABILIZAÇÃO

Os ensaios decorreram em ambiente industrial, dentro da adega, utilizando para o efeito três vinhos tintos do região Tejo da colheita de 2011. Para o efeito utilizou-se o equipamento de nanofiltração Osmotop 300, da Vaslin Bucher, equipado com 8 membranas Trisep 4040 XN45 TSF acoplado a uma coluna de 75 litros com resina catiónica STAB, da Penctaque. Esta resina foi escolhida, não por ter a melhor prestação, mas pela amabilidade da firma PLAMES em ceder uma

coluna semi-automática, pronta a trabalhar. Desta forma podemos criar um ensaio o mais industrial possível e não apenas um ensaio laboratorial.

Os vinhos foram escolhidos pelo seu conteúdo em potássio, baixo, médio e alto teor (ver abaixo). Todos os vinhos apresentavam um Grau de Instabilidade Tartárica (GIT) elevado. Assim, efetuaram-se três repetições para cada vinho, sendo:

- O Vinho 1 com 1.080 mg/l de potássio e um GIT de 20%;
- O Vinho 2 com 1.220 mg/l de potássio e um GIT de 16% e;
- O Vinho 3 com 1.460 mg/l de potássio e um GIT de 16%.

A cada um dos vinhos foi aplicada uma taxa de desionização igual ao GIT

3.2.1-Ensaio do Vinho 1

O vinho 1, cuja análise se encontra no quadro 3.1, continha o teor mais baixo de potássio, o cálcio mais alto, e composição ácida e fenólica intermédias.

Quadro 3.1: Caracterização do vinho 1 e respectiva taxa de desionização

Grau	Ac. Volátil	Ac. Total	pH	K+	Ca++	IC	Ton.	IPT	Antocianas	Taninos	Cond. Inicial	Cond. Após Frio	Grau de instabilidade tartárica
13,7%vol.	0,64 g/l	5,9 g/l	3,58	1.080 mg/l	48 mg/l	11,68	0,62	67,6	551 mg/l	3.287 mg/l	2.225 μ S	1.790 μ S	20%

O processo de estabilização foi acompanhado por medições periódicas (a cada 15 minutos) da condutividade do vinho, do permeado e do permeado após permuta catiónica. O gráfico da Figura 3.4 apresenta a evolução das condutividades (média das três repetições do vinho 1) (os quadros individuais, médias e desvio padrão estão em apêndice)

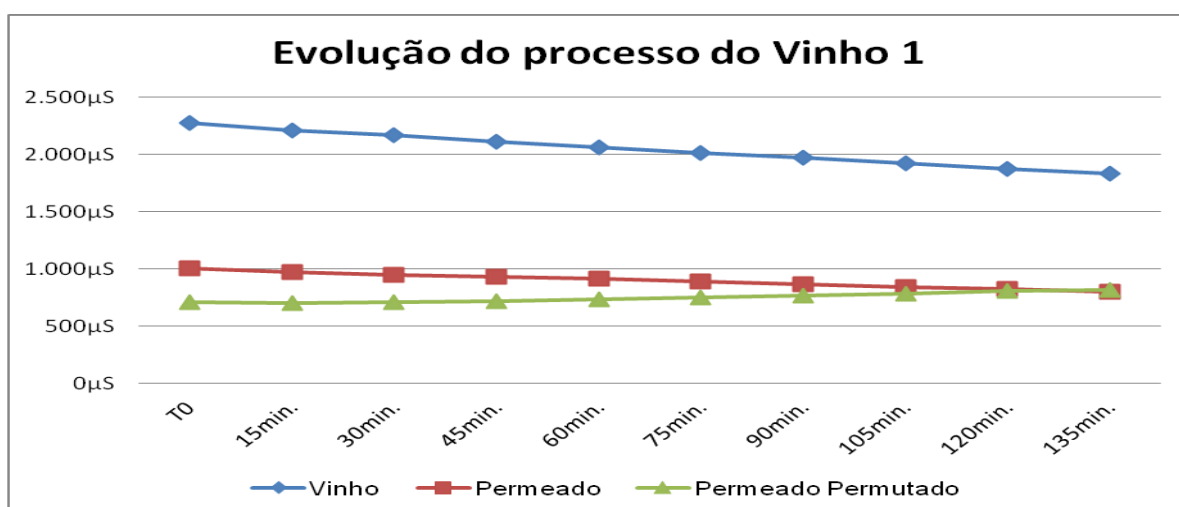


Figura 3.4: Evolução da condutividade ao longo do processo de estabilização do vinho 1

Como podemos observar ao longo do tempo a condutividade do vinho e do permeado baixam de forma regular e a do permeado após permuta mantém-se, praticamente estável. O processo demorou 150 minutos para estabilizar 1.000 l de vinho. Este tempo poderia ser encurtado se a coluna fosse maior e permitisse um maior caudal de permeado (a pressão de trabalho foi de apenas 14 bar, podendo atingir os 41 bar com um caudal superior). O caudal da coluna está limitado a 8 bv/h.

Foi também analisado o Permeado Inicial (PI), Permeado Inicial após Permuta catiónica (PPI), Permeado Final (PF) e o Permeado Final após Permuta catiónica (PPF).

O quadro 3.2 mostra os resultados das médias das três repetições para a condutividade, pH, potássio e cálcio dos diferentes permeados. Podemos observar que praticamente nenhum cálcio (<5mg/l) é permeado na membrana, enquanto é permeado cerca de 1/3 do potássio. Não é possível ser mais rigoroso nestas medições porque o método utilizado não tem sensibilidade abaixo de 5 mg/l em cálcio e 250 mg/l em potássio.

O pH do PI é mais alto que no vinho original, provavelmente devido à não permeação dos ácidos do vinho nas membranas e ao efeito do teor de potássio sobre o pH. O K⁺, o pH e a condutividade descem com a passagem na coluna de resinas, como seria de esperar. No entanto, do PF para o PPF a condutividade sobe ligeiramente, este facto inesperado poderá ter uma explicação na libertação de um qualquer composto da coluna de resinas ao longo do processo de permuta. De qualquer modo, pelo que podemos observar no gráfico 3.4, a evolução da condutividade do vinho foi sempre gradual e descendente, não tendo sido afetada por este fenómeno.

Quadro 3.2: Valores das médias das três repetições para a condutividade, pH, potássio e cálcio dos diferentes permutados. Permeado Inicial (PI), Permeado Inicial após Permuta catiónica (PPI), Permeado Final (PF) e o Permeado Final após Permuta catiónica (PPF).

VINHO 1	PI	PPI	PF	PPF
Condutividade	1.007 µS	712 µS	797 µS	818 µS
pH	3,79	2,49	3,34	2,58
K⁺	350 mg/l	<250 mg/l	<250 mg/l	<250 mg/l
Ca²⁺	<5 mg/l	<5 mg/l	<5 mg/l	<5 mg/l

Após os ensaios o vinho foi analisado na sua composição ácida, mineral, fenólica, cor e estabilidade tartárica. Esta análise (Quadro 3.3) mostra-nos que foi atingida a estabilidade tartárica em todas as repetições (R1, R2 e R3) e no ensaio de permuta direta.

A composição ácida foi muito alterada com uma subida de cerca 0,8 g/l na Acidez Total e uma descida de cerca 0,4 no pH da média das repetições em relação à testemunha. A permuta direta não sofreu uma alteração tão acentuada, cerca de 0,5 g/l na Acidez Total e uma descida de cerca 0,3 no pH. Quanto à composição mineral, o teor de potássio foi o mais afetado com uma redução de

cerca de 30% e o cálcio apenas cerca de 10% da média das repetições em relação à testemunha. O ensaio de Permuta Direta (PD) comportou-se de forma diferente com uma redução de 24% para o potássio e de 30% para o cálcio, como seria de prever pela preferência do permutador de iões pelas valências mais elevadas ($\text{Ca}^{2+} > \text{K}^{+}$). Como as membranas são pouco permeáveis ao cálcio, este processo elimina relativamente pouca quantidade, quando comparado com a Permuta Direta.

A cor também foi bastante afetada, com um aumento da Intensidade Corante (IC) de quase 50% da média das repetições em relação à testemunha e de 33% da PD em relação à testemunha. A Tonalidade decresceu, aumentando os tons mais vermelhos e diminuindo os tons amarelos.

Quadro 3.3- Análise química dos diversos ensaios e tetemunha do Vinho1

VINHO 1	COMPOSIÇÃO ÁCIDA		COMPOSIÇÃO MINERAL		COR		COMPOSIÇÃO FENÓLICA			Condutividade	Teste Frio
	pH	Ac. Total	Cálcio	Potássio	Ton.	IC	IPT	Antocianas	Taninos		
Testemunha	3,55	5,6 g/l	48 mg/l	1.080 mg/l	0,65	11,8	68,0	557 mg/l	3.303 mg/l	2.247 μS	Positivo
Permuta Directa (35%)	3,23	6,1 g/l	33 mg/l	820 mg/l	0,46	15,8	65,3	525 mg/l	3.170 mg/l	1.869 μS	Negativo
R1	3,12	6,4 g/l	44 mg/l	740 mg/l	0,44	17,3	68,6	573 mg/l	3.310 mg/l	1.817 μS	Negativo
R2	3,16	6,5 g/l	44 mg/l	780 mg/l	0,44	17,7	69,0	582 mg/l	3.322 mg/l	1.831 μS	Negativo
R3	3,09	6,3 g/l	42 mg/l	760 mg/l	0,44	17,3	70,0	588 mg/l	3.387 mg/l	1.827 μS	Negativo
Média	3,12	6,4 g/l	43 mg/l	760 mg/l	0,44	17,5	69,2	581 mg/l	3.340 mg/l	1.825 μS	Negativo
Desvio Padrão	0,0	0,1	1,2	20,0	0,0	0,2	0,7	7,4	41,8	7,2	

A composição fenólica parece ter sido pouco afetada, com praticamente os mesmos valores de Antocianas e Taninos. As diferenças nos valores de Antocianas e Taninos, pode dever-se ao método utilizado, de Puissant-León, já que este nos dá os valores por cálculo indireto e não por medição direta. No entanto, o valor do Índice de Polifenóis Totais (IPT), praticamente mantém-se (o ligeiro aumento de 1% pode dever-se a uma muito ligeira concentração do vinho durante o processo ou a erro do método) para as três repetições, mas desce ligeiramente (4%) para a PD, o que está de acordo com Ribéreau-Gayon et al. (1998), que referem a eliminação de fenóis condensados com resinas catiónicas.

3.2.2-Ensaio do Vinho 2

O vinho 2, cuja análise se encontra no quadro 3.4, continha o teor médio de potássio e o teor de cálcio, acidez total e composição fenólica mais baixos.

Quadro 3.4: Caracterização do vinho 2 e respectiva taxa de desionização

Grau	Ac. Volátil	Ac. Total	pH	K+	Ca++	IC	Ton.	IPT	Antocianas	Taninos	Cond. Inicial	Cond. Após Frio	Grau de instabilidade tartárica
13,1%vol.	0,69 g/l	5,4 g/l	3,68	1.220 mg/l	39 mg/l	6,80	0,84	51,2	326 mg/l	2.639 mg/l	2.491 μS	2.091 μS	16%

O processo de estabilização foi acompanhado por medições periódicas (a cada 15 minutos) da condutividade do vinho, do Permeado e do Permeado após Permuta catiónica. O gráfico da Figura 3.5 apresenta a evolução da média das condutividades das três repetições do vinho 2 (os quadros individuais, médias e desvio padrão estão em apêndice)

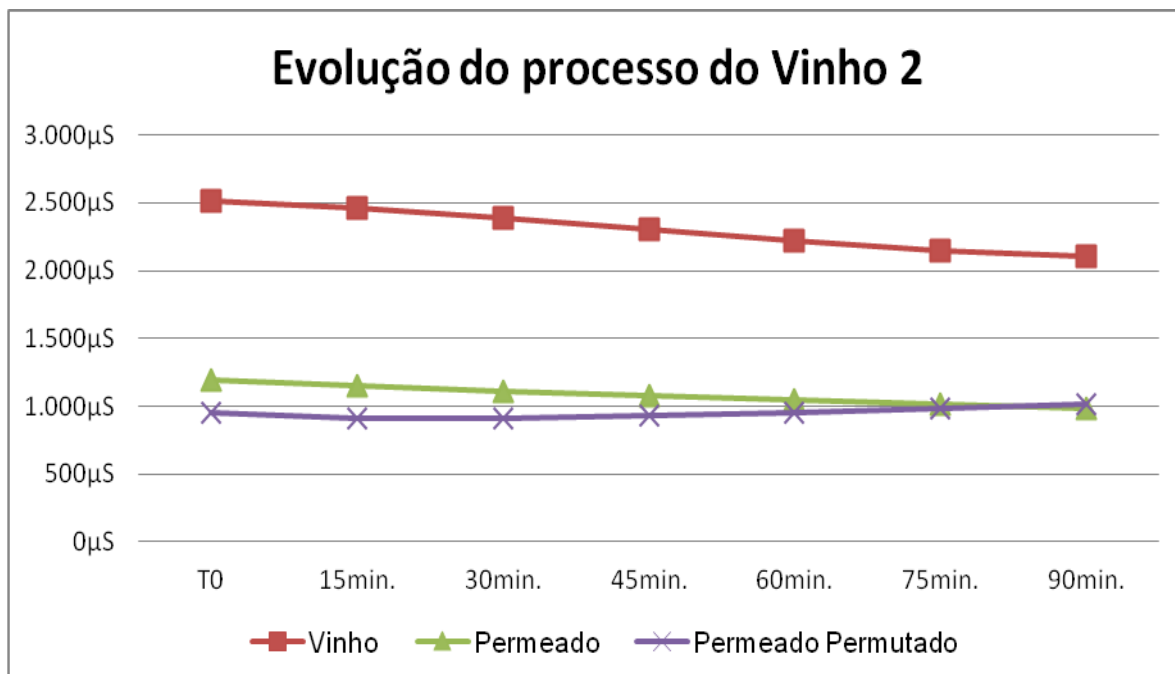


Figura 3.5: Evolução da condutividade ao longo do processo de estabilização do vinho 2

Como podemos observar ao longo do tempo a condutividade do vinho e do permeado baixam de forma regular e a do permeado após permuta mantém-se, praticamente estável. O processo demorou 90 minutos para estabilizar 1.000 l de vinho. Este tempo poderia ser encurtado se a coluna fosse maior e permitisse um maior caudal de permeado (a pressão de trabalho foi de apenas 14 bar, podendo atingir os 41 bar com um caudal superior). O caudal da coluna está limitado a 8 bv/h.

Foi também analisado o Permeado Inicial (PI), Permeado Inicial após Permuta catiónica (PPI), Permeado Final (PF) e o Permeado Final após Permuta catiónica (PPF).

O quadro 3.5 mostra os resultados das médias das três repetições para a condutividade, pH, potássio e cálcio dos diferentes permutados, podemos observar que praticamente nenhum cálcio (<5 mg/l) é permeado na membrana, enquanto é permeado cerca de 1/3 do potássio. Não é possível ser mais rigoroso nestas medições porque o método utilizado não tem sensibilidade abaixo de 5mg/l em cálcio e 250 mg/l em potássio.

A evolução do pH, do potássio e da condutividade dos permeados, doVinho 2, foi semelhante ao descrito para o Vinho1.

Quadro3.5: Valores das médias das três repetições para a condutividade, pH, potássio e cálcio dos diferentes permutados. Permeado Inicial (PI), Permeado Inicial após Permuta catiónica (PPI), Permeado Final (PF) e o Permeado Final após Permuta catiónica (PPF).

VINHO 2	PI	PPI	PF	PPF
Condutividade	1.194 µS	954 µS	981 µS	1.010 µS
pH	3,85	2,54	3,51	2,48
K+	437 mg/l	<250 mg/l	<250 mg/l	<250 mg/l
Ca 2+	<5 mg/l	<5 mg/l	<5 mg/l	<5 mg/l

Após terminados os ensaios o vinho foi analisado na sua composição ácida, mineral, fenólica, cor e estabilidade tartárica. Esta análise, do Quadro 3.6, mostra-nos que o foi atingida a estabilidade tartárica em todas as repetições (R1, R2 e R3) e no ensaio de permuta direta.

A composição ácida foi muito alterada com uma subida de cerca 0,8 g/l na Acidez Total e uma descida de cerca 0,35 no pH da média das repetições em relação à testemunha. A permuta direta não sofreu uma alteração tão acentuada, cerca de 0,5 g/l na Acidez Total e uma descida de cerca 0,3 no pH. Na composição mineral o teor de potássio foi o mais afetado com uma redução de cerca de 37% e o cálcio apenas cerca de 7% da média das repetições em relação à testemunha. O ensaio de Permuta Direta (PD) comportou-se de forma diferente com uma redução de 26% para o potássio e de 28% para o cálcio, como seria de prever pela preferéncia do permutador de iões pelas valências mais elevadas ($Ca^{2+} > K^{+}$). Como as membranas são pouco permeáveis ao cálcio, este processo elimina relativamente pouca quantidade, quando comparado com a Permuta Direta.

A cor também foi muito afetada, com um aumento da Intensidade Corante (IC) de quase 30% da média das repetições em relação à testemunha e de 9% da PD em relação à testemunha. A Tonalidade decresceu, aumentando os tons mais vermelhos e diminuindo os tons amarelos.

Quadro 3.6- Análise química dos diversos ensaios e tetemunha do Vinho2

VINHO 2	COMPOSIÇÃO ÁCIDA		COMPOSIÇÃO MINERAL		COR		COMPOSIÇÃO FENÓLICA			Condutividade	Teste Frio
	pH	Ac. Total	Cálcio	Potássio	Ton.	IC	IPT	Antocianas	Taninos		
Testemunha	3,66	5,4 g/l	39 mg/l	1.200 mg/l	0,88	6,67	52,3	328 mg/l	2.717 mg/l	2.503 µS	Positivo
Permuta Directa (30%)	3,39	5,9 g/l	29 mg/l	860 mg/l	0,83	7,24	50,5	308 mg/l	2.632 mg/l	2.128 µS	Negativo
R1	3,29	6,2 g/l	37 mg/l	780 mg/l	0,72	8,84	53,9	341 mg/l	2.818 mg/l	2.084 µS	Negativo
R2	3,31	6,1 g/l	36 mg/l	740 mg/l	0,60	8,65	52,2	338 mg/l	2.720 mg/l	2.094 µS	Negativo
R3	3,3	6,1 g/l	36 mg/l	740 mg/l	0,59	8,60	52,4	328 mg/l	2.745 mg/l	2.087 µS	Negativo
Média	3,30	6,2 g/l	36 mg/l	753 mg/l	0,64	8,7	52,8	335 mg/l	2.761 mg/l	2.088 µS	Negativo
Desvio Padrão	0,0	0,0	0,6	23,1	0,1	0,1	0,9	6,8	50,9	5,1	

A composição fenólica parece ter sido pouco afetada, com praticamente os mesmos valores de Índice de Polifenóis Totais (IPT), de Antocianinas e Taninos.

3.2.3-Ensaio do Vinho 3

O vinho 3, cuja análise se encontra no quadro 3.7, continha o teor mais alto de potássio, o cálcio intermédio, e a composição Ácida e Fenólica mais elevada.

Quadro 3.7: Caracterização do vinho 3 e respectiva taxa de desionização

Grau	Ac. Volátil	Ac. Total	pH	K+	Ca++	IC	Ton.	IPT	Antocianinas	Taninos	Cond. Inicial	Cond. Após Frio	Grau de instabilidade tartárica
13,5% vol.	0,61 g/l	6,3 g/l	3,51	1.460 mg/l	46 mg/l	12,4	0,65	74,9	507 mg/l	3.821 mg/l	2.917 μ S	2.461 μS	16%

O processo de estabilização foi acompanhado por medições periódicas (a cada 15 minutos) da condutividade do vinho, do Permeado e do Permeado após Permuta catiónica. O gráfico da Figura 3.6 apresenta a evolução da média das condutividades das três repetições do vinho 3 (os quadros individuais, médias e desvio padrão estão em apêndice)

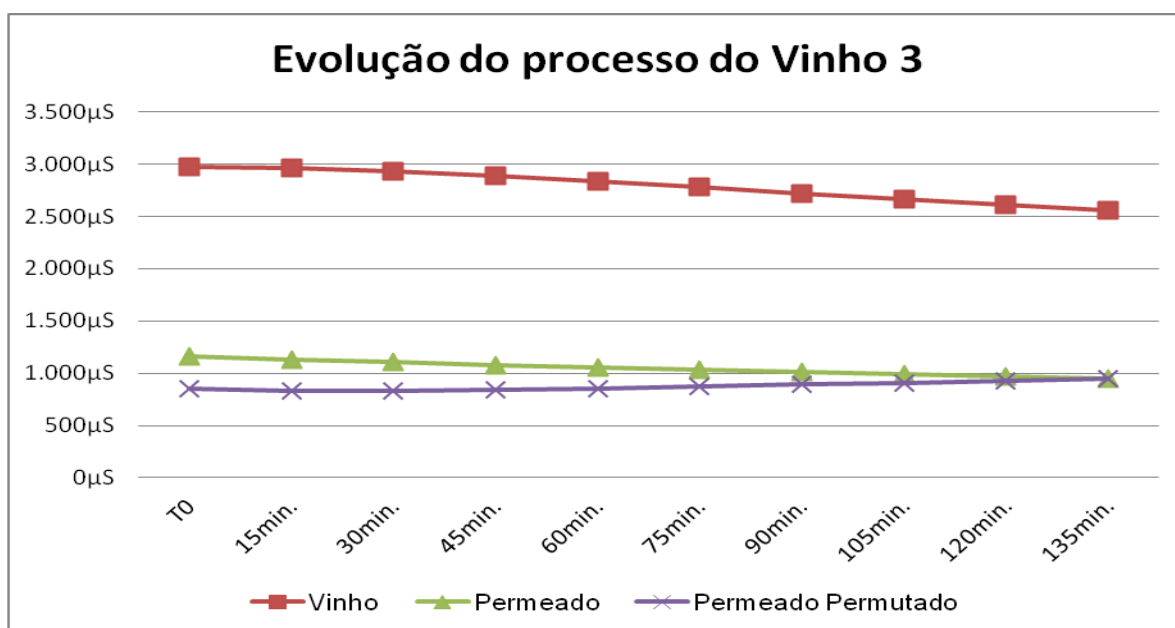


Figura 3.6: Evolução da condutividade ao longo do processo de estabilização do vinho 3

Como podemos observar ao longo do tempo a condutividade do vinho e do permeado baixam de forma regular e a do permeado após permuta mantém-se, praticamente estável. O processo demorou 150 minutos para estabilizar 1.000 l de vinho. Este tempo poderia ser encurtado se a coluna

fosse maior e permitisse um maior caudal de permeado (a pressão de trabalho foi de apenas 14 bar, podendo atingir os 41 bar com um caudal superior). O caudal da coluna está limitado a 8 bv/h.

Foi também analisado o Permeado Inicial (PI), Permeado Inicial após Permuta catiónica (PPI), Permeado Final (PF) e o Permeado Final após Permuta catiónica (PPF).

O quadro 3.8 mostra os resultados das médias das três repetições para a condutividade, pH, potássio e cálcio dos diferentes permutados, podemos observar que praticamente nenhum cálcio (<5 mg/l) é permeado na membrana, enquanto é permeado cerca de 1/3 do potássio. Não é possível ser mais rigoroso nestas medições porque o método utilizado não tem sensibilidade abaixo de 5mg/l em cálcio e 250 mg/l em potássio.

A evolução do pH, do potássio e da condutividade dos permeados, do Vinho 3, foi semelhante ao descrito para o Vinho1.

Quadro3.8: Valores das médias das três repetições para a condutividade, pH, potássio e cálcio dos diferentes permutados. Permeado Inicial (PI), Permeado Inicial após Permuta catiónica (PPI), Permeado Final (PF) e o Permeado Final após Permuta catiónica (PPF).

VINHO 3	PI	PPI	PF	PPF
Condutividade	1.154 µS	854 µS	924 µS	957 µS
pH	3,79	2,58	3,25	2,41
K+	513 mg/l	<250 mg/l	<250 mg/l	<250 mg/l
Ca 2+	<5 mg/l	<5 mg/l	<5 mg/l	<5 mg/l

Após terminados os ensaios o vinho foi analisado na sua composição ácida, mineral, fenólica, cor e estabilidade tartárica. Esta análise, do Quadro 3.9, mostra-nos que o foi atingida a estabilidade tartárica em todas as repetições (R1, R2 e R3) e no ensaio de permuta direta.

A composição ácida foi muito alterada com uma subida de cerca 0,9 g/l na Acidez Total e uma descida de cerca 0,6 no pH da média das repetições em relação à testemunha. A permuta direta não sofreu uma alteração tão acentuada, cerca de 0,6 g/l na Acidez Total e uma descida de cerca 0,45 no pH. Na composição mineral o teor de potássio foi o mais afetado com uma redução de cerca de 40% e o cálcio apenas cerca de 5% da média das repetições em relação à testemunha. O ensaio de Permuta Direta (PD) comportou-se de forma diferente com uma redução de 26% para o potássio e de 28% para o cálcio, como seria de prever pela preferencia do permutador de iões pelas valências mais elevadas ($Ca^{2+} > K^{+}$). Como as membranas são pouco permeáveis ao cálcio, este processo elimina relativamente pouca quantidade, quando comparado com a Permuta Direta.

A cor também foi muito afetada, com um aumento da Intensidade Corante (IC) de quase 55% da média das repetições em relação à testemunha e de 25% da PD em relação à testemunha. A Tonalidade decresceu, aumentando os tons mais vermelhos e diminuindo os tons amarelos.

Quadro 3.9- Análise química dos diversos ensaios e tetemunha do Vinho3

VINHO 3	COMPOSIÇÃO ÁCIDA		COMPOSIÇÃO MINERAL		COR		COMPOSIÇÃO FENÓLICA			Condutividade	Teste Frio
	pH	Ac. Total	Cálcio	Potássio	Ton .	IC	IPT	Antocianas	Taninos		
Testemunha	3,50	6,2 g/l	46 mg/l	1.440 mg/l	0,66	12,5	76,4	510 mg/l	3.986 mg/l	2.995 µS	Positivo
Permuta Directa (35%)	3,03	6,8 g/l	34 mg/l	1.040 mg/l	0,55	15,6	71,3	478 mg/l	3.663 mg/l	2.580 µS	Negativo
R1	2,87	7,1 g/l	44 mg/l	840 mg/l	0,49	20,2	76,8	528 mg/l	3.979 mg/l	2.529 µS	Negativo
R2	2,89	7,0 g/l	43 mg/l	860 mg/l	0,49	19,4	76,2	533 mg/l	3.924 mg/l	2.554 µS	Negativo
R3	2,94	7,1 g/l	44 mg/l	860 mg/l	0,52	19,0	76,6	528 mg/l	3.957 mg/l	2.540 µS	Negativo
Média	2,90	7,1 g/l	44 mg/l	853 mg/l	0,50	19,5	76,5	530 mg/l	3.953 mg/l	2.541 µS	Negativo
Desvio Padrão	0,0	0,1	0,6	11,5	0,0	0,6	0,3	3,3	27,9	12,5	

A composição fenólica parece ter sido pouco afetada, com praticamente os mesmos valores de Antocianas e Taninos. As diferenças nos valores de Antocianas e Taninos, pode dever-se ao método utilizado, de Puissant-León, já que este nos dá os valores por cálculo indireto e não por medição direta. No entanto, o valor do Índice de Polifenóis Totais (IPT), praticamente mantém-se para as três repetições, mas desce ligeiramente (7%) para a PD, o que esta de acordo com Ribéreau-Gayon et al. (1998), que referem a eliminação de fenóis condensados com resinas catiónicas.

3.3- ANALISE SENSORIAL DOS ENSAIOS DE ESTABILIZAÇÃO

3.3.1-Testes triangulares

As provas triangulares foram analisadas segundo tabela da ISO 4120/04 (Sensory analysis- Methodology- Triangular test) e a interpretação dos resultados foi efectuada em função da tabela correspondente.

Quadro3.10: Nível de significância das provas triangulares

	Repetição	Nº de respostas corretas	Nível de significancia
VINHO 1	R1	7	0,1%
	R2	7	0,1%
	R3	7	0,1%
VINHO 2	R1	7	0,1%
	R2	5	5,0%
	R3	5	5,0%
VINHO 3	R1	6	1,0%
	R2	6	1,0%
	R3	6	1,0%

As provas triangulares revelaram haver diferença significativa ($p \leq 0,001$) entre o vinho tratado e a testemunha do vinho 1 (R1, R2, R3 referem-se às réplicas). O mesmo aconteceu para os vinhos 2 e 3 ($p \leq 0,01$ ou $p \leq 0,05$ conforme vinho ou réplica).

3.3.2-Teste de ranking

Para sabermos se as diferenças encontradas nos testes triangulares são positivas ou negativas em prova hedónica, realizaram-se provas de Ranking por cada um dos vinhos, incluindo a testemunha, as três repetições e o ensaio de permuta direta.

Podemos afirmar, após análise estatística segundo a norma ISO 8587/88 (Sensory analysis-Methodology-Ranking), e aplicação do Friedman Test, no qual obtivemos o valor de 11,09, que se encontram diferenças significativas entre os 5 vinhos provados para um nível de significância de $\alpha=0,05$, mas não de $\alpha=0,01$. As amostras serão diferentes entre si se a sua Diferença Mínima Significativa (*Least Significant Difference– LSD rank*) for superior a 7,88 (para $\alpha=0,05$), ou a 8,49 (para $\alpha=0,01$).

Compararam-se os resultados dos diferentes vinhos dois a dois, sendo Σ , o somatório das pontuações dos provadores (do valor 1 para o melhor vinho até ao valor 5 para o pior) segundo o quadro abaixo:

Quadro 3.11: comparação das amostras duas a duas.

		Σ	Diferença em relação à Testemunha	Diferença em relação à P. Direta	Diferença em relação à R1	Diferença em relação à R2	Diferença em relação à R3
VINHO 1	Testemunha	23	0	10	5	4	15
	P. Direta	33	10	0	15	14	25
	R1	18	5	15	0	1	10
	R2	19	4	14	1	0	11
	R3	8	15	25	10	11	0
VINHO 2	Testemunha	28	0	1	11	14	11
	P. Direta	29	1	0	12	15	12
	R1	17	11	12	0	3	0
	R2	14	14	15	3	0	3
	R3	17	11	12	0	3	0
VINHO 3	Testemunha	24	0	5	5	9	6
	P. Direta	29	5	0	10	14	11
	R1	19	5	10	0	4	1
	R2	15	9	14	4	0	3
	R3	18	6	11	1	3	0

Para o Vinho 1 compararam-se os resultados dos diferentes vinhos e, para um nível de significância $\alpha=0,01$ verificou-se o seguinte:

- Não se encontraram diferenças significativas entre R1, R2 e a testemunha;
- Encontraram-se diferenças significativas entre a entre a Permuta Direta e os restantes vinhos;
- Encontraram-se diferenças significativas entre a entre R1 e os restantes vinhos.

Para o Vinho 2 compararam-se os resultados dos diferentes vinhos e, para um nível de significância $\alpha=0,01$ verificou-se o seguinte:

- Não se encontraram diferenças significativas entre R1, R2 e R3;
- Não se encontraram diferenças significativas entre a Testemunha e a Permuta Direta;
- Encontraram-se diferenças significativas entre a entre a Testemunha e as várias repetições (R1, R2 e R3);
- Encontraram-se diferenças significativas entre a entre Permuta Direta e as várias repetições (R1, R2 e R3).

Para o Vinho 3 compararam-se os resultados dos diferentes vinhos e, para um nível de significância $\alpha=0,01$ verificou-se o seguinte:

- Não se encontraram diferenças significativas entre R1, R2 e R3;
- Não se encontraram diferenças significativas entre a Testemunha, Permuta Direta, R1 e R3;
- Encontraram-se diferenças significativas entre a entre a Testemunha e R2;
- Encontraram-se diferenças significativas entre a entre Permuta Direta e as várias repetições (R1, R2 e R3).

Para se estabelecer um Ranking para os diversos vinhos, consideraram-se as seguintes hipóteses, para aplicação do Page Test, após análise estatística segundo a norma ISO 8587/88 (Sensory analysis-Methodology-Ranking):

No Vinho1 - R1> R2> R3> T> PD, obtemos L=358;

No Vinho 2 - R3> R1> R2> T> PD, obtemos L=356;

No Vinho3 - R2> R1> R3> T> PD, obtemos L=349.

Logo, para um nível de significância $\alpha=0,01$ são todos superiores ao valor, 346, correspondente na tabela do Valores Críticos do Page Test; Assim, podemos afirmar com 99% de probabilidade que as hipóteses apresentadas confirmam que houve uma preferência pelos vinhos estabilizados por consociação de nano filtração e permuta catiónica em relação à testemunha a ao vinho permutado diretamente. Foi referido pelos provadores da câmara que os vinhos ensaiados mostravam uma nitidez aromática superior ao vinho testemunha e ao da permuta direta.

3.4-CUSTO DOS DIFERENTES PROCESSOS

Todos os processos de estabilização têm um custo de aplicação, no caso do Ácido Metatartárico, Carboximetilcelulose e Manoproteínas este custo é diretamente estimado a partir da dose a aplicar e do custo do produto. Já em relação à estabilização por frio, temos de valorizar o consumo energético e o custo da adição de cristais de bitartarato. Para os processos de permuta iónica, electrodiálise e nanofiltração + permuta iónica, o custo é contabilizado pela soma do consumo energético e o consumo de ácido para regeneração. O quadro 3.12 apresenta os custos por hectolitro dos vários processos por ordem crescente.

Quadro 3.12: Custos aproximados por hectolitro dos vários processos

	Processo	Custo por HI
1º	Acido Metatartárico	0,10 €
2º	Resinas Catiónicas	0,14 €
3º	Eletrodiálise	0,27 €
4º	Nanofiltração & Resinas Catiónicas	0,33 €
5º	Carboximetilcelulose (5%)	0,70 €
6º	Estabilização pelo frio em contacto estático	0,92 €
7º	Manoproteínas	6,25 €

Para os processos de permuta iónica, electrodiálise, nanofiltração + permuta iónica e estabilização por frio temos de contar com o investimento em equipamento

Quadro 3.13: Custos aproximados dos diferentes equipamentos

	Processo	Valor do equipamento
1º	Resinas Catiónicas 1600l/h	35.000 €
2º	Nanofiltração + Resinas Catiónicas 1600l/h	40.000€ +35.000 €
3º	Estabilização pelo frio em contacto estático (grupo de raspadores + 4 depósitos isotérmicos de 15.000l)	50.000 €+80.000 €
4º	Eletrodiálise 1.500l/h	160.000 €

Podemos ver que o processo de nanofiltração + permuta iónica é o quarto mais caro, em custos por hl, mas o segundo em investimento em equipamento. Como tal, é um investimento mais versátil que apenas as resinas catiónicas, com um valor de investimento mais baixo que a eletrodialise ou o equipamento de estabilização por frio. Além disso, o equipamento de nanofiltração tem outras valências, explicadas na introdução, que são de grande utilidade na adega.

CONCLUSÕES

Os resultados dos ensaios das quatro resinas, Pentacque Stab e Dowex Monosphere 88, AEB e Amberjet 1200H mostraram que elas se comportam de forma semelhante quanto às taxas de redução de potássio, de condutividade e de pH, embora a Amberjet 1200H tenha conseguido taxas ligeiramente superiores às outras resinas. Quanto à saturação, os resultados foram relativamente inconclusivos. De facto, ao fim das 6 horas, 48 bv, de permuta, nenhuma delas estava saturada.

Os ensaios de estabilização tartárica por consociação de nanofiltração e permuta catiónica, permitiram concluir que este processo é efetivo, conseguindo-se uma boa estabilidade. O acompanhamento do processo é simples, requerendo apenas a determinação do Grau de Instabilidade Tartárica para aplicação da respetiva taxa de desionização e, o seguimento do processo pela diminuição da condutividade do vinho até ao valor pretendido. O processo mostrou ser moroso nas condições do ensaio, cuja coluna de resinas, de apenas 75 litros da Pentacque Stab, foi o factor limitante.

Verificou-se uma diminuição de potássio de cerca de 35%, muito superior à de cálcio, cerca de 7%. Este facto deve-se à relativa impermeabilidade da membrana de nanofiltração, Trisep 4040 XN45 TSF, ao cálcio. A acidez total subiu cerca de 1g/l (20%) e o pH desceu cerca de 0,5 (10%). Daqui resultou uma nítida acidificação do vinho, com consequências sobre a Tonalidade (desceu cerca de 20%), que ficou mais vermelha, e a Intensidade Corante (aumentou cerca de 30%), pela acção do pH na estrutura das antocianinas. O valor do Índice de Polifenóis Totais, taninos e antocianinas não foi alterado, significando que não houve passagem destas moléculas através da membrana.

Na prova, os vinhos ensaiados mostraram ser significativamente diferentes da testemunha e do vinho permutado diretamente nas resinas. Verificou-se também que os vinhos ensaiados foram preferidos pelos provadores, apesar do aumento de acidez, que referiram possuir uma maior nitidez de aroma. O vinho do ensaio de permuta direta não mostrou uma diferença significativa em relação ao vinho testemunha.

Este processo, apesar de ser mais caro e de maior investimento que apenas a permuta catiónica direta, exige um investimento inferior à eletrodialise e à estabilização pelo frio. Por outro lado, é um equipamento bastante versátil, que pode permitir operações como a desalcoolização, a remoção de off-flavours entre outras.

Sugestões para trabalhos futuros

O ensaio de resinas foi relativamente inconclusivo, por isso seria de todo o interesse repeti-lo durante mais tempo, até se atingir a saturação. Poderá ser interessante escolher a resina mais adaptada para aplicação em permeados ou em permuta direta no vinho. Por isso, ensaiar com vinho, em vez de uma solução modelo, terá todo o interesse para a escolha de uma resina de permuta direta.

O aumento considerável da acidez total e abaixamento do pH do vinho provocam uma alteração considerável do mesmo. Este resultado pode ser extremamente importante em regiões quentes, onde as uvas possuem uma acidez baixa e um pH alto. Numa visão global do processamento do vinho, a acidificação com ácido tartárico poderia ser evitada e substituída por um processo de estabilização tartárica, como o apresentado, que simultaneamente corrige a acidez e estabiliza tartaricamente, com menor impacto gustativo.

Para minimizar o impacto gustativo sobre a acidez, poder-se-á utilizar testes de estabilidade menos drásticos que o aplicado neste trabalho, que permitam calcular, com rigor, uma taxa de desionização menor (menor GIT).

A nanofiltração é uma técnica com um enorme potencial de aplicações em enologia, seria de todo o interesse estudar o seu impacto sobre a remoção de off-flavours, aumento da nitidez aromática do vinho, desalcoolização, remoção seletiva de moléculas orgânicas e de sais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abgueguen O. and Boulton R. (1993). The crystallization kinetics of calcium tartrate from model solutions and wines. *Am. J. Enol. Viticult.*, **44**, 65-75.

About_Memstar_General_Processes.pdf. Disponível em:

http://www.memstar.com.au/themes/default/pdf/About_Memstar_General_Processes.pdf

Adams e Holmes (1938) (citado em Ribereau-Gayon, 1977)

Audinos R. (1983) *Les Membranes Artificielles*, Collection Que sais-je, Presses Universitaires, Paris pp. 127.

Boulton R. (1982). La cinétique de la précipitation du bitartrate de potassium des vins. *Rev. Fr. Oenol.*, **87**, 97-100.

Blouin J. (1982). Les techniques de stabilisation tartrique des vins par le froid. *Conn. Vigne et Vin*, **16**, 63-77.

Crachereau J.C., Gabas N., Blouin J., Hebrard S. and Maujean A. (2001). Stabilisation tartrique des vins par la carboxyméthylcellulose (C.M.C.). *Bull. OIV*, **151**, 841-842.

Curvelo-Garcia. (1988) *Controlo de Qualidade dos Vinhos - Química Enológica - Métodos Analíticos*, Instituto da Vinha e do Vinho, Lisboa, pp 420.

Curvelo-Garcia. (2005) Práticas Enológicas Internacionalmente Reconhecidas. *Ciência Téc. Vitiv.* **20** (2), 105-130.

Devatine, A., Gerbaud, V., Gabas, N., Blouin, J., (2002). Maîtrise de l'acidité des vins et des précipitationstartriques : le logiciel Mextar. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **36**, 77-90.

Donéche, B., Chardonnet, C., (1992). Evolution et localisation des principaux cations au cours du développement du raisin. *Vitis*, **31**, 175-181.

Dubourdieu, D.; Moine-Ledoux, V., (1997). Role of yeast mannoproteins in tartrate stability of wines. *Rev. Oenol.*, **85**, 17.

Dubourdieu D. and Moine-Ledoux V. (1994) Brevet d'Invention Français 2 726 284.

Dubourdieu D. and Moine-Ledoux V. (1996) Brevet d'Invention Français 9608187.

Escudier J-L., Saint-Pierre B., Battle J.L., Moutounet M., (1993). Procédé et dispositif automatique de stabilisation tartrique des vins. *Patente Francesa n.º 93 103 28*.

Escudier J.L., Moutounet N., Saint-Pierre B. Battle J.L. (1998) Electrodiálise aplicada à la stabilisation tartárica des vins. *Vigne et Vin*, Publications Internationales, pp. 131.

Flanzy, C., (2003). *Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos*.A. Madrid Vicente, Madrid, pp783

Gaillard M. and Ratsimba B., (1990). Stabilité tartárica des vins: comparaison de différents tests, mesure de l'influence des polyphénols. *Rev. Fr. OEnol.*, **123**, 7-13.

Gerbaud, V., 1996. Détermination de l'état de sursaturation et effet des polysaccharides sur la cristallisation du bitartrate de potassium dans les vins. Thèse pour obtenir le titre de Doctor de l'Institut National Polytechnique de Toulouse. 236p. Médiathèque A7, ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00001182/01/gerbaud.pdf

ISO 4120/04 (Sensory analysis-Methodology-Triangular test)

ISO 8587/88 (Sensory analysis-Methodology-Ranking),

Lubbers S., Léger B., Charpentier C. and Feuillat M. (1993) Effet colloïde-protecteur d'extraits de parois de levure sur la stabilité tartárica d'une solution hydro alcoolique modèle. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **27**, 13-22.

Maujean, A., Sausy, L & Valée, D. (1985). Détermination de la sursaturation en bitartrate de potassium d'un vin. Quantification des effets colloïdes-protecteurs. *Rev. Fr. OEnol*, **100**, 39-50.

Maujean A. (1997) Personal Communication.

Mira H., 2004. Influencia da aplicação de resinas permutadoras de iões, PVI-PVP e proteínas vegetais nas características dos vinhos. Tese de Doutoramento em Engenharia Agro-Industrial pelo Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa. 293p.

Moine-Ledoux V. and Dubourdiou D. (2002). Rôle des mannoprotéines de levure vis-à-vis de la stabilisation des vins. *Bull. OIV*, **857-858**, 471-482.

Moine-Ledoux V., Perrin A., Paladin I. and Dubourdiou D. (1997). First result of tartaric stabilization by adding mannoproteins (Mannostab™). *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **31**, 23-31.

Mourgues, J. (1993). Utilisation des résins échangeuses d'ions. *Revue des Œnologues*, **69**, 51-54.

Moutounet, M., Escudier J.-L., Saint-Pierre B. (1994). *Les Acquisitions Récentes dans les Traitements Physiques du Vin* (ed. B. Donèche), Tec. et Doc., Lavoisier, Paris.

Moutounet e Bartle (2001). Comunicação pessoal

Moutounet M., Bouissou D., Escudier J.L., (2010). Efeitos do tratamento de estabilização tartárica dos vinhos tintos através de uma goma de celulose (carboximetilcelulose), INRA-Unité Expérimentale de Pech Rouge 11430 Gruissan, moutounet@supagro.inra.fr. Disponível em *WWW.Infowine.com*.

Paulo Cameira dos Santos (2008) O princípio da eletrodialise – Fundamentos e aplicações em Enologia apresentação na Estação Vitivinícola Amândio Galhano - em 4 de Junho em Arcos de Valdevez. Disponível em: <http://www.docstoc.com/docs/55403810/O-princ%C3%ADpio-da-electrodi%C3%A1lise-%C3%A2%E2%82%AC%E2%80%9C-fundamentos-e-aplica%C3%A7%C3%B5es-em>

Postel W. (1983). La solubilité et la cinétique de la cristallisation du tartrate de calcium dans le vin *Bull. OIV*, **629–630**, 554-568.

Reg. (CE) Nº 606/2009, da Comissão de 10 de Julho de 2009 que estabelece regras de execução do Regulamento (CE) n.º 479/2008 do Conselho no que respeita às categorias de produtos vitivinícolas, às práticas enológicas e às restrições que lhes são aplicáveis

Ribéreau-Gayon J., Peynaud E., Ribéreau-Gayon P. and Sudraud P. (1977) *Sciences et Techniques du Vin*, Vol. IV: Clarification et Stabilization. Matériels et Installations. Dunod, Paris. 634p.

Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdiou D. (1998) *Traité d'oenologie : Tome 2, Chimie du Vin, Stabilisation et Traitement*. Dunod, Paris. 519p

Robillard B., Baboual S. and Duteurtre B. (1994). Stabilisation de vins d'assemblage champenois vis-à-vis du tartrate de calcium et du bitartrate de potassium. *Rev.Fr. OEnol.*, **145**, 19-25.

Ruffner, H.P., (1982), Metabolism of tartaric and malic acids in *Vitis*. *Vitis, Siebeldingeir*, **v.21, n.3**, 247-259.

Salgues, M., Heitz, F., Bidan, P., (1982). Reflexion sur la cristallisation du tartre dans les vins. *Bull. OIV*, **55**, 229-238.

Thompson e Way (1850), citado por Ribéreau-Gayon et al. (1998)

UF Bierle.pdf. Disponível em:

<http://wrri.nmsu.edu/conf/forum/Bierle.pdf>

Wurdig G., Muller T. and Fiedrich G. (1982). Méthode pour caractériser la stabilité du vin vis-à-vis du tartre par détermination de la température de saturation. *Bull. OIV*, **613**, 220-229.

Zoecklein, B.W., Fulgelsang, K.C., Gump, B.H., Nury, F.S., (1995). *Wine Analysis and Production*. Ed Chapman&Hall. 612p

ANEXO I

Quadros de acompanhamento do ensaio de resinas

Resina	Hora	pH			K+			Cond		
		R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
Pentaque	Hora 1	2,33	2,32	2,33	0,52	0,52	0,52	1.481µS	1.472µS	1.487µS
Pentaque	Hora 2	2,33	2,32	2,32	0,52	0,52	0,50	1.497µS	1.496µS	1.482µS
Pentaque	Hora 3	2,32	2,32	2,32	0,52	0,54	0,54	1.494µS	1.490µS	1.455µS
Pentaque	Hora 4	2,34	2,34	2,34	0,54	0,52	0,56	1.498µS	1.495µS	1.493µS
Pentaque	Hora 5	2,39	2,40	2,39	0,58	0,56	0,56	1.525µS	1.528µS	1.523µS
Pentaque	Hora 6	2,40	2,40	2,42	0,58	0,58	0,60	1.539µS	1.541µS	1.549µS
Dowex Monosphere 88	Hora 1	2,34	2,34	2,32	0,54	0,54	0,52	1.472µS	1.477µS	1.471µS
Dowex Monosphere 88	Hora 2	2,31	2,32	2,35	0,52	0,50	0,54	1.462µS	1.470µS	1.488µS
Dowex Monosphere 88	Hora 3	2,32	2,33	2,35	0,52	0,52	0,54	1.495µS	1.472µS	1.485µS
Dowex Monosphere 88	Hora 4	2,35	2,35	2,36	0,54	0,56	0,56	1.498µS	1.502µS	1.498µS
Dowex Monosphere 88	Hora 5	2,36	2,35	2,37	0,54	0,54	0,56	1.516µS	1.504µS	1.517µS
Dowex Monosphere 88	Hora 6	2,36	2,39	2,42	0,55	0,56	0,58	1.513µS	1.519µS	1.536µS
Amberjet 1200H	Hora 1	2,26	2,27	2,27	0,46	0,48	0,46	1.439µS	1.442µS	1.444µS
Amberjet 1200H	Hora 2	2,28	2,27	2,28	0,48	0,48	0,48	1.453µS	1.447µS	1.450µS
Amberjet 1200H	Hora 3	2,27	2,27	2,27	0,48	0,48	0,46	1.436µS	1.446µS	1.438µS
Amberjet 1200H	Hora 4	2,29	2,29	2,29	0,50	0,52	0,50	1.457µS	1.460µS	1.459µS
Amberjet 1200H	Hora 5	2,29	2,28	2,29	0,52	0,50	0,52	1.460µS	1.455µS	1.461µS
Amberjet 1200H	Hora 6	2,29	2,29	2,29	0,50	0,52	0,52	1.464µS	1.468µS	1.463µS
AEB	Hora 1	2,31	2,31	2,31	0,50	0,52	0,52	1.464µS	1.472µS	1.470µS
AEB	Hora 2	2,32	2,32	2,32	0,52	0,52	0,52	1.472µS	1.471µS	1.479µS
AEB	Hora 3	2,32	2,33	2,33	0,52	0,52	0,54	1.480µS	1.485µS	1.490µS
AEB	Hora 4	2,33	2,33	2,33	0,54	0,52	0,54	1.492µS	1.489µS	1.496µS
AEB	Hora 5	2,33	2,33	2,35	0,54	0,54	0,58	1.494µS	1.493µS	1.512µS
AEB	Hora 6	2,41	2,42	2,46	0,58	0,60	0,60	1.537µS	1.546µS	1.562µS

Quadros de acompanhamento do processo

	Vinho 1	Vinho	Permeado	Permeado Permutado
R1	T0	2.273µS	1.011µS	716µS
R1	15min.	2.207µS	966µS	708µS
R1	30min.	2.159µS	949µS	710µS
R1	45min.	2.101µS	932µS	721µS
R1	60min.	2.052µS	914µS	740µS
R1	75min.	2.007µS	891µS	753µS
R1	90min.	1.956µS	863µS	772µS
R1	105min.	1.907µS	837µS	793µS
R1	120min.	1.859µS	809µS	812µS
R1	135min.	1.814µS	781µS	827µS

	Vinho 1	Vinho	Permeado	Permeado Permutado
R2	T0	2.282µS	1.002µS	709µS
R2	15min.	2.213µS	981µS	700µS
R2	30min.	2.170µS	953µS	706µS
R2	45min.	2.120µS	939µS	718µS
R2	60min.	2.064µS	920µS	732µS
R2	75min.	2.012µS	891µS	748µS
R2	90min.	1.968µS	872µS	770µS
R2	105min.	1.921µS	846µS	790µS
R2	120min.	1.873µS	825µS	813µS
R2	135min.	1.824µS	803µS	830µS

	Vinho 1	Vinho	Permeado	Permeado Permutado
R3	T0	2.268µS	1.000µS	701µS
R3	15min.	2.203µS	963µS	697µS
R3	30min.	2.168µS	942µS	704µS
R3	45min.	2.119µS	920µS	722µS
R3	60min.	2.073µS	902µS	736µS
R3	75min.	2.029µS	887µS	751µS
R3	90min.	1.983µS	865µS	763µS
R3	105min.	1.942µS	849µS	774µS
R3	120min.	1.901µS	831µS	786µS
R3	135min.	1.857µS	812µS	797µS
R3	150min.	1.821µS	794µS	808µS

	Vinho 2	Vinho	Permeado	Permeado Permutado
R1	T0	2.519µS	1.198µS	960µS
R1	15min.	2.461µS	1.152µS	927µS
R1	30min.	2.389µS	1.119µS	930µS
R1	45min.	2.303µS	1.091µS	942µS
R1	60min.	2.218µS	1.060µS	973µS
R1	75min.	2.144µS	1.026µS	1.002µS
R1	90min.	2.105µS	993µS	1.027µS

	Vinho 2	Vinho	Permeado	Permeado Permutado
R2	T0	2.517µS	1.192µS	947µS
R2	15min.	2.459µS	1.148µS	909µS
R2	30min.	2.390µS	1.113µS	907µS
R2	45min.	2.302µS	1.077µS	927µS
R2	60min.	2.216µS	1.041µS	953µS
R2	75min.	2.154µS	1.009µS	987µS
R2	90min.	2.102µS	985µS	1.012µS

	Vinho 2	Vinho	Permeado	Permeado Permutado
R3	T0	2.521µS	1.187µS	953µS
R3	15min.	2.465µS	1.143µS	908µS
R3	30min.	2.399µS	1.104µS	907µS
R3	45min.	2.313µS	1.068µS	918µS
R3	60min.	2.226µS	1.032µS	941µS
R3	75min.	2.154µS	998µS	976µS
R3	90min.	2.097µS	973µS	1.000µS

	Vinho 3	Vinho	Permeado	Permeado Permutado
R1	T0	2.976µS	1.168µS	861µS
R1	15min.	2.965µS	1.139µS	843µS
R1	30min.	2.943µS	1.117µS	835µS
R1	45min.	2.907µS	1.091µS	841µS
R1	60min.	2.858µS	1.069µS	859µS
R1	75min.	2.802µS	1.045µS	878µS
R1	90min.	2.745µS	1.024µS	895µS
R1	105min.	2.687µS	1.002µS	910µS
R1	120min.	2.629µS	983µS	933µS
R1	135min.	2.571µS	960µS	950µS
R1	150min.	2.517µS	937µS	964µS

	Vinho 3	Vinho	Permeado	Permeado Permutado
R2	T0	2.972µS	1.149µS	847µS
R2	15min.	2.954µS	1.120µS	830µS
R2	30min.	2.931µS	1.097µS	824µS
R2	45min.	2.883µS	1.073µS	830µS
R2	60min.	2.826µS	1.052µS	847µS
R2	75min.	2.766µS	1.029µS	865µS
R2	90min.	2.708µS	1.006µS	882µS
R2	105min.	2.665µS	985µS	900µS
R2	120min.	2.620µS	963µS	917µS
R2	135min.	2.575µS	942µS	936µS
R2	150min.	2.531µS	920µS	950µS

	Vinho 3	Vinho	Permeado	Permeado Permutado
R3	T0	2.981µS	1.151µS	840µS
R3	15min.	2.961µS	1.124µS	828µS
R3	30min.	2.932µS	1.101µS	830µS
R3	45min.	2.885µS	1.077µS	838µS
R3	60min.	2.832µS	1.051µS	861µS
R3	75min.	2.772µS	1.027µS	877µS
R3	90min.	2.712µS	1.002µS	900µS
R3	105min.	2.649µS	976µS	921µS
R3	120min.	2.587µS	950µS	935µS
R3	135min.	2.525µS	926µS	948µS

Quadro das Análises dos vinhos

		Grau	Ac. Volatil	Ac. Total	pH	Cálcio	Potássio	Condutividade	Ton.	IC	IPT	Antocianas	Taninos	Teste Frio
V1	Testemunha	13,7	0,64	5,33	3,55	48	1080	2247	0,65	11,8	68,0	557	3303	Positivo
V1	R1	13,7	0,64	6,38	3,12	44	740	1817	0,44	17,3	68,6	573	3310	Negativo
V1	R2	13,7	0,66	6,45	3,16	44	780	1831	0,44	17,7	69,0	582	3322	Negativo
V1	R3	13,8	0,64	6,30	3,09	42	760	1827	0,44	17,3	70,0	588	3387	Negativo
V1	Permuta Directa	13,7	0,64	6,12	3,23	33	820	1869	0,46	15,81	65,3	525	3170	Negativo
V2	Testemunha	13,1	0,69	5,13	3,66	39	1200	2503	0,88	6,67	52,3	328	2717	Positivo
V2	R1	13,2	0,69	6,19	3,29	37	780	2084	0,72	8,84	53,9	341	2818	Negativo
V2	R2	13,1	0,67	6,12	3,31	36	740	2094	0,60	8,65	52,2	338	2720	Negativo
V2	R3	13,1	0,69	6,14	3,30	36	740	2087	0,59	8,60	52,4	328	2745	Negativo
V2	Permuta Directa	13,1	0,68	5,93	3,39	29	860	2128	0,83	7,24	50,5	308	2632	Negativo
V3	Testemunha	13,5	0,61	5,93	3,5	46	1440	2995	0,66	12,5	76,4	510	3986	Positivo
V3	R1	13,5	0,62	7,05	2,87	44	840	2529	0,49	20,2	76,8	528	3979	Negativo
V3	R2	13,4	0,61	6,98	2,89	43	860	2554	0,49	19,4	76,2	533	3924	Negativo
V3	R3	13,5	0,62	7,13	2,94	44	860	2540	0,52	19,0	76,6	528	3957	Negativo
V3	Permuta Directa	13,5	0,61	6,83	3,03	34	1040	2580	0,55	15,6	71,3	478	3663	Negativo

Quadros de resultados de prova

Provedores		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	Nº de respostas corretas
PROVA 2	V1	R1	1	1	1	1	1	1	7
PROVA 5	V1	R2	1	1	1	1	1	1	7
PROVA 8	V1	R3	1	1	1	1	1	1	7

Provedores		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	Nº de respostas corretas
PROVA 1	V2	R1	1	1	1	1	1	1	7
PROVA 4	V2	R2	1	1	0	1	0	1	5
PROVA 7	V2	R3	1	1	0	1	1	0	5

Provedores		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	Nº de respostas corretas
PROVA 3	V3	R1	1	0	1	1	1	1	6
PROVA 6	V3	R2	1	0	1	1	1	1	6
PROVA 9	V3	R3	1	1	1	0	1	1	6

		Provador 1	Provador 2	Provador 3	Provador 4	Provador 5	Provador 6	Provador 7	Σ	
PROVA 11	V1	Testemunha	4	5	5	4	1	2	2	23
	V1	R1	3	2	3	2	4	3	1	18
	V1	R2	2	3	1	3	3	4	3	19
	V1	R3	1	1	2	1	2	1	4	12
	V1	P. Direta	5	4	4	5	5	5	5	33

		Provador 1	Provador 2	Provador 3	Provador 4	Provador 5	Provador 6	Provador 7	Σ	
PROVA 10	V2	Testemunha	5	4	5	5	2	3	4	28
	V2	R1	1	1	2	1	5	2	5	17
	V2	R2	2	3	3	2	1	1	2	14
	V2	R3	3	2	1	3	3	4	1	17
	V2	P. Direta	4	5	4	4	4	5	3	29

		Provador 1	Provador 2	Provador 3	Provador 4	Provador 5	Provador 6	Provador 7	Σ	
PROVA 12	V3	Testemunha	5	5	3	4	2	4	1	24
	V3	R1	2	3	2	3	3	3	3	19
	V3	R2	1	1	1	2	4	2	4	15
	V3	R3	3	2	4	1	5	1	2	18
	V3	P. Direta	4	4	5	5	1	5	5	29

Quadro de cálculo dos custos do processo

Processo	Custo por hl	Dose	Preço por kg
Acido Metatartárico	0,10 €	10g/hl	10,00 €
Caboximetilcelulose (5%)	0,70 €	200g/hl	3,50 €
Manoproteínas	6,25 €	25g/hl	250,00 €

Processo	Custo por hl	Potencia	Preço KW/h	custo horário	Duração por hl/h	Adições ou Regenerações	Preço/dose	Preço/kg
Estabilização pelo frio em contacto estático	0,92 €	25,00KWh	0,1393 €	3,48 €	4hl/h	Cristais de Bitartarato (4g/hl)	0,05 €	10,00 €
Resinas Catiónicas	0,14 €	0,75KWh	0,1393 €	0,10 €	10hl/h	HCl (0,25hl)	0,13 €	0,50 €
Nanofiltração & Resinas Catiónicas	0,33 €	6,00KWh	0,1393 €	0,84 €	4hl/h	HCl (0,25hl)	0,13 €	0,50 €
Eletrodialise	0,27 €	1,00KWh	1,1393 €	1,14 €	8hl/h	Ac Nitrico (0,25hl)	0,13 €	0,50 €

ANEXO II



PRODUCT SPECIFICATION

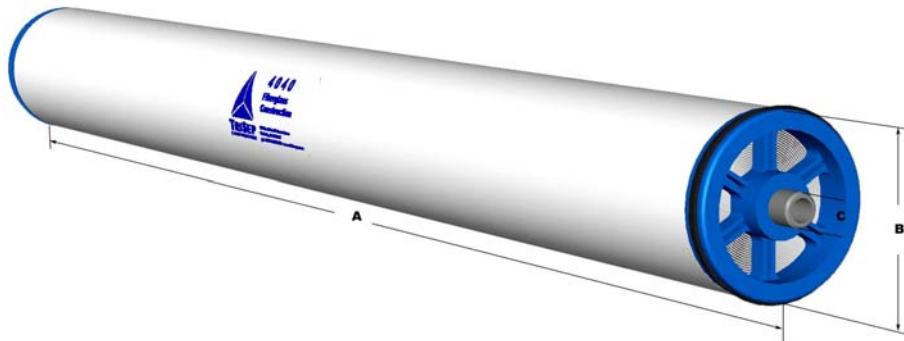
4" XN45 Nanofiltration Element Series

Model	Permeate flow GPD (m3/day)*	Average Salt Rejection (%)	Minimum Salt Rejection (%)
4040-XN45-TSF	2,000 (7.0)	95.00	92.00

Performance is based on the following test conditions: 2,000.0 ppm MgSO₄, 110.0 psi, 25°C, 15% recovery, pH 8.0, 30 minutes operation.

OPERATIONAL AND DESIGN DATA

Membrane Type.....	XN45 Polyamide Advanced Nanofiltration Membrane
Configuration.....	Spiral Wound, Fiberglass Outer Wrap
Active Membrane Area.....	85 ft ² (7.9 m ²)
Recommended Applied Pressure.....	40 - 200 psi (3 - 14 bar)
Maximum Applied Pressure.....	600 psi (41 bar)
Recommended Operating Temperature.....	35 - 113°F (2 - 45°C)
Feedwater pH Range.....	2 - 11 continuous
Chlorine Tolerance.....	0.5 ppm nominal, 1.0 ppm max
Maximum Feed Flow.....	20 GPM (4.5 m ³ /hr)
Minimum Brine Flow/Permeate Flow Ratio....	5:1
Maximum SDI (15 minutes)	5.0
Maximum Turbidity.....	1 NTU



Element Weight : 15 (7)
 Length (A) : 40.0 (1,016) Diameter (B) : 4.0 (101) Permeate Tube (C) : 0.75 (19.1)
 Units in pounds and inches, units in paranthesis in kilograms and millimetres.
 Mechanical Configuration: Filmtec Style Core Tube
 Feed Spacer: 0.031" thick diamond spacer

* Permeate flow is clean water flux at standard conditions above. Not applicable for all feedwater conditions. Individual element's permeate flow may vary +/- 15%.



Engineered Membrane
SOLUTIONS

AMBERJET™ 1200 H Industrial Grade Strong Acid Cation Exchanger

Description

AMBERJET 1200 H resin is a uniform particle size, high quality, strong acid cation exchanger designed for use in all general demineralisation systems. The uniformity and mean particle size of AMBERJET 1200 H resin have been optimised for use in industrial demineralisation equipment including mixed beds when paired with AMBERJET 4200 Cl resin. AMBERJET 1200 H resin can be directly substituted for conventional gel cation exchange resin in new equipment and in rebeds of existing installations.

Typical Properties

These properties are typical but do not constitute specifications.

Physical form	Amber spherical beads
Matrix	Styrene divinylbenzene copolymer
Functional group	Sulfonate
Ionic form as shipped	H ⁺
Total exchange capacity ^[1]	≥ 1.80 eq/L (H ⁺ form) - ≥ 2.00 eq/L (Na ⁺ form)
Moisture holding capacity ^[1]	49 to 55% (H ⁺ form)
Shipping weight	800 g/L
Specific gravity	1.18 to 1.22 (H ⁺ form)
Particle size	
Uniformity coefficient ^[1]	≤ 1.2
Harmonic mean size	630 ± 50 µm
Fines content ^[1]	< 0.300 mm : 0.1% max
Maximum reversible swelling	Na ⁺ → H ⁺ : 10%

^[1] Contractual value

Test methods are available on request

Suggested Operating Conditions

Maximum operating temperature	135°C
Minimum bed depth	800 mm
Service flow rate	5 to 50 BV*/h
Maximum service velocity	60 m/h
Regeneration	
Regenerant	HCl H ₂ SO ₄
Level (g/L)	40 to 150 40 to 200
Concentration (%)	4 to 10 1 to 8
Minimum contact time	20 minutes
Slow rinse	2 BV at regeneration flow rate
Fast rinse	1 to 3 BV at service flow rate

* 1 BV (Bed Volume) = 1 m³ solution per m³ resin

Performance

Operating capacity and sodium leakage depend on several factors such as water analysis, temperature and regenerant level. The engineering data sheets EDS 0355 A, 0356 A, 0359 A, and 0360 A, provide information to calculate them.

Limits of Use

AMBERJET 1200 H resin is suitable for industrial uses. For all other specific applications such as pharmaceutical, food processing or potable water applications, it is recommended that all potential users seek advice from Rohm and Haas in order to determine the best resin choice and optimum operating conditions.

Hydraulic Characteristics

Figure 1 shows the bed expansion of AMBERJET 1200 H resin as a function of backwash flow rate and water temperature. Figure 2 shows the pressure drop data for AMBERJET 1200 H resin as a function of service flow rate and water temperature. Pressure drop data are valid at the start of the service run with a clear water and a correctly classified bed.

Fig. 1 : Bed Expansion

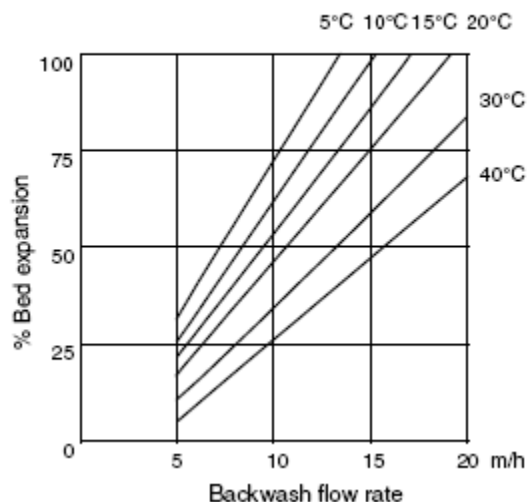
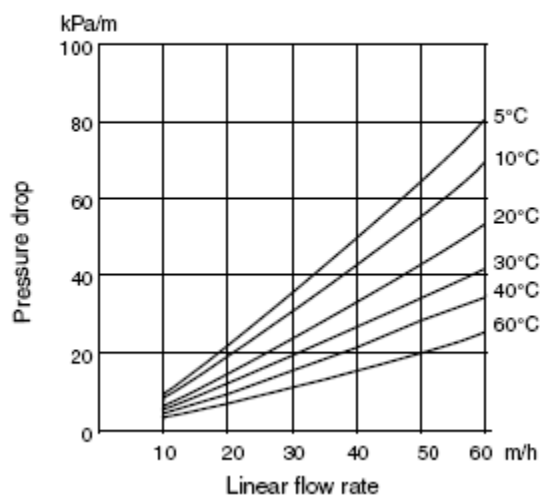


Fig. 2 : Pressure Drop



All our products are produced in ISO 9001 certified manufacturing facilities.

Lenntech bv
Rotterdamseweg 402m
2629HH Delft
info@lenntech.com
www.lenntech.com
Tel. +31-15-261.09.00
Fax. +31-15-261.62.89



DOWEX™ MONOSPHERE™ 88

Ion Exchange Resin for Sweetener Applications

Product	Type	Matrix	Functional group
DOWEX™ MONOSPHERE™ 88	Strong acid cation	Styrene-DVB, macroporous	Sulfonate

Typical Physical and Chemical Properties

Ionic form as produced			Na ⁺
Total exchange capacity, min.		eq/L	1.8
Water content		%	42 - 50
Bead size distribution			
Volume median diameter		μm	500 - 600
400 - 720 μm, min.		%	95
Total swelling (Na ⁺ → H ⁺)		%	5
Whole uncracked beads, min.		%	95
Particle density		g/mL	1.2
Shipping weight**		g/L	800
		lbs/ft ³	50

Recommended Operating Conditions

- Maximum operating temperature (H⁺ form) 93°C (200°F)
- pH range 0 - 14
- Bed depth, min. 91 cm (3 ft)
- Flow rates:
 - Service 2 - 4 bed volumes/hour
 - Backwash See Figure 1
 - Regeneration time 30 - 45 min.
 - Displacement rinse 30 - 45 min.
 - Fast rinse (if applicable) 2 - 10 bed volumes /hour
- Total rinse requirement 2 - 5 bed volumes
- Regenerant:
 - Concentration 7% HCl
 - Level, 100% basis† 5 - 6 lbs/ft³
80 - 96 kg/m³
 - Temperature, max. 93°C (200°F)

† Regeneration level may be lower for counter-current regeneration systems.

** As per the backwashed and settled density of the resin, determined by ASTM D-2187.

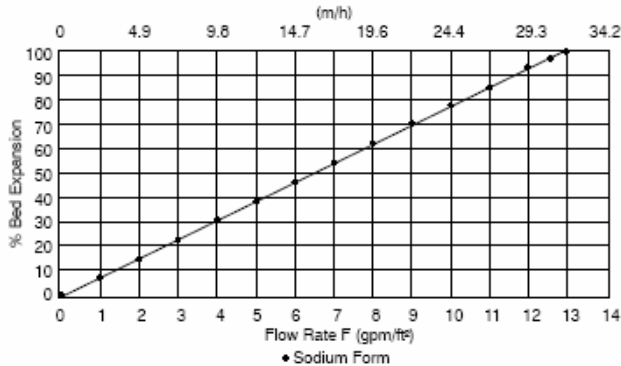
Typical Properties and Applications

DOWEX™ MONOSPHERE™ 88 resin is a strong acid cation resin made using a Dow-patented process which produces beads with remarkable size uniformity. Chemically optimized for syrup processing, they provide an ideal balance of high operating capacity, excellent physical strength, economical regeneration, long resin life and low operating costs.

Packaging

25 liter bags, 5 cubic feet fiber drums or 1 cubic meter super sacks.

Figure 1. Backwash Expansion Data

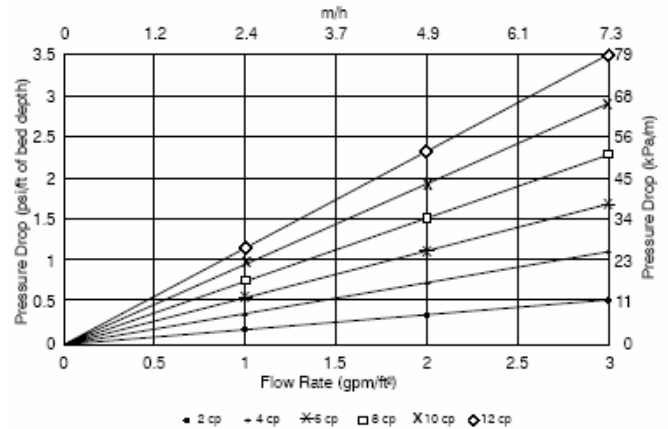


For other temperatures use:

$$F_T = F_{77°F} [1 + 0.008 (T_F - 77)], \text{ where } F \equiv \text{gpm/ft}^2$$

$$F_T = F_{25°C} [1 + 0.008 (1.8T_C - 45)], \text{ where } F \equiv \text{m/h}$$

Figure 2. Pressure Drop Data



For other temperatures use:

$$P_T = P_{20°C} / (0.026 T_C + 0.48), \text{ where } P \equiv \text{bar/m}$$

$$P_T = P_{68°F} / (0.014 T_F + 0.05), \text{ where } P \equiv \text{psi/ft}$$

DOWEX™ Ion Exchange Resins

For more information about DOWEX resins, call the Dow Water Solutions business:

North America: 1-800-447-4369
 Latin America: (+55) 11-5188-9222
 Europe: (+32) 3-450-2240
 Pacific: +60 3 7958 3392
 Japan: +813 5460 2100
 China: +86 21 2301 9000
<http://www.dowwatersolutions.com>

Warning: Oxidizing agents such as nitric acid attack organic ion exchange resins under certain conditions. This could lead to anything from slight resin degradation to a violent exothermic reaction (explosion). Before using strong oxidizing agents, consult sources knowledgeable in handling such materials.

Notice: No freedom from any patent owned by Dow or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. Dow assumes no obligation or liability for the information in this document. NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.



pH-Stab

Estabilizante das
precipitações tartáricas

pH-Stab

pH-Stab permite diminuir os Sais de K e Ca no vinho tornando-o estável do ponto de vista das precipitações tartáricas; a diminuição de íons eletropositivos contribui para diminuir o pH dos vinhos tratados.

A ação das resinas de permuta iônica baseia o seu funcionamento na alteração das características químico-físicas do vinho através de simples contato.

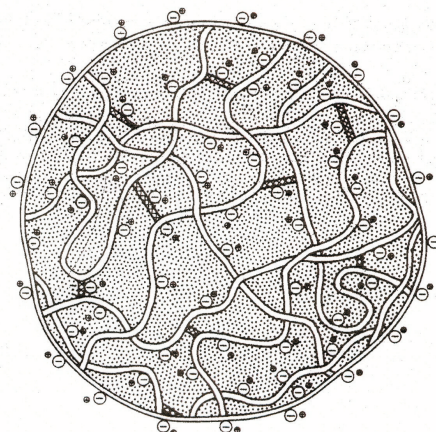
pH-Stab apresenta-se sob forma de microsferas com diâmetros que variam de 0,3 e 1,2 mm que podem ser utilizadas soltas no interior de um suporte ou em sacos de 7,5 L (5 kg) que permitem a sua reação com o vinho. As esferas também podem ser colocadas diretamente no depósito a tratar, soltas, tendo o cuidado de recuperá-las durante o seu esvaziamento.

pH-Stab é obtido a altas temperaturas (e em % específica para uso enológico) através de um processo de polimerização de Estireno e DVB com grupos activos sulfônicos, que lhes conferem uma elevada estabilidade químico-física e uma estrutura física em gel que não permite a adsorção de substâncias orgânicas. **pH-Stab** é capaz de permutar reversivelmente os cátions, como K⁺, Ca⁺⁺, com o íon H⁺.

pH-Stab retém uma quantidade estequiométrica de Sais, depois do que, deve ser regenerado para uma sucessiva utilização; esta operação é efetuada com **ACID+**, ativador higienizante à base de ácido sulfúrico, o qual volta a trazer a resina para a forma ácida.

Após 5 lavagens ácidas de **pH-Stab** deve ser feita uma lavagem alcalina com **ALCA** (detergente à base de KOH ativado com fosfatos específicos) para remover eventuais estratificações de substância orgânica que podem estar depositadas sobre a superfície das esferas.

ricas



- Grupo de permuta aniônico fixo
- Contra cátion, ex. H ou K
- Substrato de estireno
- ▒ Cross-linkage do divinilbenzeno
- ⋯ Água de hidratação

De acordo com a legislação

Doses recomendadas:

De 0,5 g/L a 10 g/L, em função do resultado pretendido.

1 g de **pH-Stab** permuta 1,4 meq de íons H⁺

Composição:

Resinas catiónicas fortes, em forma de gel, específicas para vinho.

Embalagem:

Sacos de 5 kg (em caixas com 25 kg).
Cód. produto 003400.

Modo de Utilização

pH-Stab pode ser adicionado directamente no vinho, ou através de um suporte ou por recirculação; as doses podem variar de 0,5 g/L a 10 g/L, em função do resultado pretendido. A ação acontece entre 1 - 2 horas após a adição, até um máximo de 12 horas, momento em que os 100% dos iões permutáveis estarão permutados. Se o tratamento não for suficiente podem ser feitas posteriores adições.

Importante

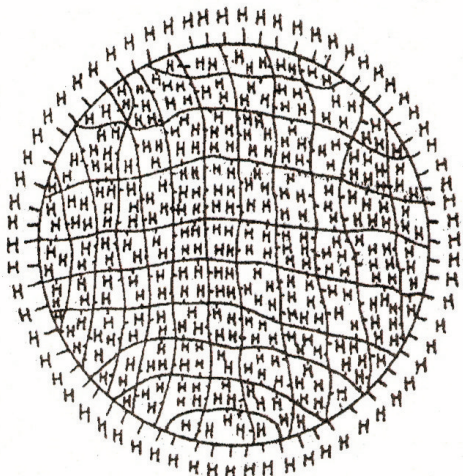
1 g de pH-Stab permuta **1,4 meq de iões H+** (meq é a massa, em g, de substância que pode reagir com 1 mol de electrões)

Procedimento de lavagem antes da primeira utilização

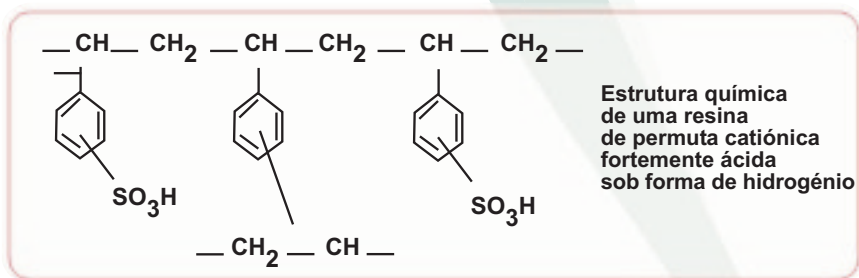
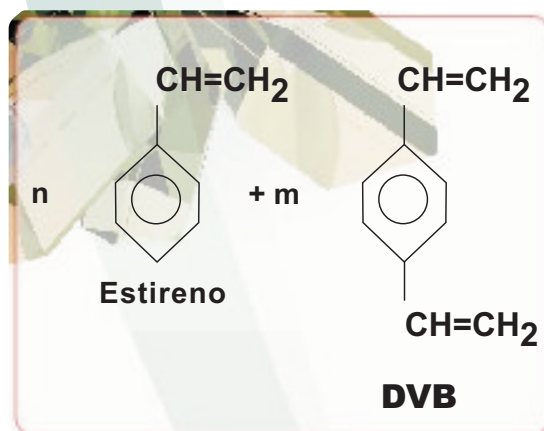
Frequência	Fase	Utilizar	Concentração / % água
Após cada utilização	Enxaguamento	Água desmineralizada	2 vezes o volume de pH-Stab
	Regeneração	ACID+	em 1,5 do volume da solução total 17,5 % de regenerante
	Lavagem/ enxaguamento	Água desmineralizada	5 vezes o volume de pH-Stab

Procedimento de lavagem após 5 utilizações

Frequência	Fase	Utilizar	Concentração / % água
Após 5 utilizações lavagem alcalina	Enxaguamento	Água desmineralizada	2 vezes o volume de pH-Stab
	Remoção orgânica	ALCA-	2 volumes água 6% de detergente
	Lavagem/ enxaguamento	Água desmineralizada	3 volumes pH-Stab
	Regeneração	ACID+	Em 1,5 o volume de solução total 17,5% de regenerante
	Lavagem/ enxaguamento	Água desmineralizada	5 vezes o volume de pH-Stab



Estrutura modelo de uma gota de resina de permuta catiónica fortemente ácida



Produzido por:
AEB SPA
 Via Vittorio Arici 104 - S. Polo
 25134 BRESCIA (Italia)

Tel. +39.030.2307.1
 Fax +39.030.2307.281

e-mail: info@aeb-group.com
www.aeb-group.com

Distribuído em Portugal por:
AEB BIOQUÍMICA PORTUGUESA, S.A.
 Pq. Indl de Coimbrões, Lotes 123/124
 Fragosela - 3500-618 - VISEU

Tel. 232.470.350
 Fax 232.479.971

e-mail: aeb.bioquimica@mail.telepac.pt
www.aeb-group.com

10208

RESIN CATIONIC STAB 1

The resin is a gel type strongly acid cation exchange.

This resin shows a very good resistance to oxidation and excellent resistance to osmotic shocks, important factors when treating solutions of high concentration and viscosity.

Its composition complies with the existing food processing rules and regulations.

TIPICAL CHARACTERISTICS :

Matrix	gel copolymer styrene-dvb
Functional group	sulphonic
Colour and physical form	Yellowish brown transparent beads
Particle size range	0,5 / 1.5 mm
Effective size	0,4 min mm
Uniformity Coefficient	1,6 max
Ionic form at the delivery	Na ⁺ H ⁺
Volume change	+ 9 max % na ⁺ > H ⁺ form
Total exchange capacity	2,4 min eq/l
Water retention	42 / 48
pH stability range	0 / 14
Operating pH range	0/ 14
Operating temperature	100 c° max
Shipping density	850 g/l approx
Standard packaging	25 lt bags

RECOMMENDED OPERATING CONDITIONS

MINIMUM BED DEPTH	900 MM			
Linear operating flowrate	5 – 50 m/h			
backwash expansion	40 – 80 %			
regenerants	HCL	H2SO4	NaCL	
Regenerants level range	40 – 150	60 – 200	80-240	g/lt
Concentration range	5 – 10	1 – 6	5-12	%
slow rinse volume	1 – 4 bv			
Fast rinse volume	4 – 10 bv			