A INSTABILIDADE DO TARTARATO DE CÁLCIO Um desafio enológico, cada vez mais presente no dia-a-dia da adega

A correta avaliação da suscetibilidade de cristalização e o uso adequado de ferramentas para a sua resolução, permite controlar eficazmente este potencial risco, cuja gestão pode ser implementada através de meios seguros, de fácil aplicação.

Autores:
Gianni Triulzi. Director de Investigação e Desenvolvimento, Enartis.
Giorgia Quinterno. Assistente de Investigação e Desenvolvimento, Enartis.
Barbara Scotti. Diretora de marketing, Enartis.

INTRODUÇÃO

A estabilização tartárica dos vinhos está historicamente ligada à gestão do que é vulgarmente denominado em enologia como cremor tártaro, quimicamente representado por bitartarato de potássio. Na última década, com frequência crescente, a instabilidade tartárica manifestou-se também através da precipitação de um outro sal que se forma sob diferentes condições e momentos do bitartarato de potássio: o tartarato de cálcio. Atualmente, a correta condução da estabilização tartárica não pode ignorar a monitorização e gestão de ambos os sais, uma prática que ainda não se tornou parte da atividade de rotina de muitos enólogos que consideram não ter essa necessidade.

Os casos que vão sendo conhecidos e experienciados, indicam que a difusão do problema ocorre em paralelo com a tendência de gradual aumento do pH dos vinhos que, por sua vez está relacionado com o aumento da temperatura e aquecimento global.

São já muitos os estudos em curso para melhor compreender os fatores envolvidos na manifestação da instabilidade do cálcio.

Neste artigo, tentaremos descrever o tema nas suas partes principais: a origem do cálcio nas uvas, suas funções na planta, possíveis reações no vinho e os métodos de controlo e estabilização.

O CÁLCIO NA UVA

A quantidade de cálcio absorvida pela vinha depende em grande parte das características do solo: quanto mais alcalino for o solo, maior será a acumulação de cálcio (Figura 1).

Por conseguinte, nos solos calcários, quantidades elevadas de cálcio estão permanentemente disponíveis para a planta.

Em geral, os nitratos promovem a absorção do cálcio, enquanto alguns metais (p.e. K^+, Mg^{2+}) a diminuem.

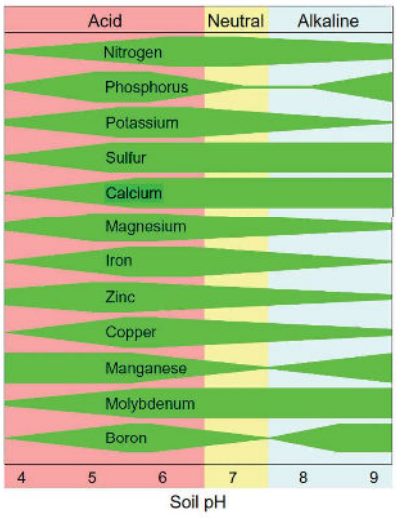


Figura 1 – Disponibilidade de nutrientes em função do pH do solo. [1]

FUNÇÃO DO CÁLCIO NA VINHA [5]

O cálcio é um elemento essencial para o crescimento e desenvolvimento de todas as plantas.

Tem duas funções principais: mensageiro em resposta a condições de stress e componente das paredes e membranas celulares.

A maior parte do cálcio é acumulado como pectato de cálcio nas paredes celulares, enquanto nos vacúolos encontra-se sob a forma de oxalato de cálcio. Move-se principalmente através dos vasos do xilema, dependendo da atividade de evapotranspiração da planta. Cerca de 75-90% do cálcio já se encontra presente no bago antes do pintor.

O cálcio é um elemento essencial para o crescimento e desenvolvimento de todas as plantas.

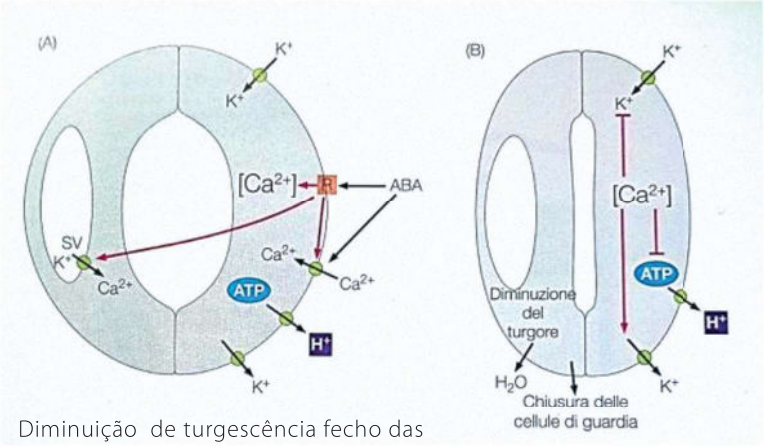
O cálcio desempenha um papel essencial no stress térmico.

Nas folhas, aumenta a tolerância a temperaturas elevadas ativando um sistema de proteção antioxidante das estruturas fotossintéticas. As células submetidas ao calor acumulam cálcio no seu interior para reduzir a permeabilidade da membrana celular e consequente, a perda de água.

Nos gomos, em situações de baixas temperaturas e oscilações rápidas das condições térmicas, parte do cálcio é temporariamente translocado do exterior para o interior da célula. Este sinal parece ativar o processo de aclimatização pelo qual a planta adquire tolerância ao frio.

Em caso de stress hídrico, um aumento do pH e do cálcio no fluído celular provoca indiretamente a libertação de potássio e aniões das células de guarda dos estomas que, ao perderem a sua turgescência, provocam o fecho dos estomas (Figura 2). Por seu lado, a acumulação de cálcio inibe as aquaporinas, proteínas que promovem a passagem da água através das membranas celulares, limitando assim a desidratação da planta. [2]

Figura 2 – Ca2+ e mecanismos de regulação celular.



Diminuição de turgescência fecho das células de guarda

Em conclusão, o aumento do teor de cálcio no bago deve-se a uma série de causas concomitantes: solos com pH alcalino, elevada disponibilidade de nitratos, elevada transpiração ácida antes do pintor, mobilização do cálcio em resposta ao stress térmico e hídrico.

O TARTARATO DE CÁLCIO NO VINHO

Compreendidas as possíveis razões para o aumento do teor de cálcio nas uvas, é importante resumir as principais informações sobre o tartarato de cálcio e definir as condições enológicas em que a gestão deste sal pode tornar-se problemática.

O tartarato de cálcio forma cristais que são muito diferentes do bitartarato de potássio e, portanto, facilmente reconhecíveis ao microscópio (Figura 3).

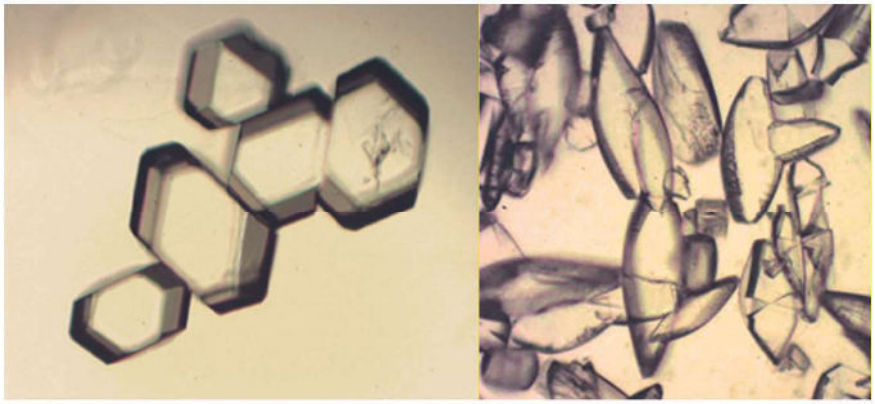


Figura 3 – Formas típicas de cristais de CaT (esquerda) e KHT (direita).

A sua solubilidade em água a 20 °C é de 0,53 g/L, muito inferior aos 5,7 g/L do cremor tártaro.

A cinética de cristalização é muito lenta. O fator limitante é a fase inicial de nucleação, que requer muita energia para formar o agente de cristalização. Além disso, ao contrário do bitartarato de potássio, a precipitação do sal de cálcio é pouco afetada pela diminuição da temperatura.

O pH desempenha um papel fundamental na formação do tartarato de cálcio porque regula o equilíbrio de dissociação do ácido tartárico: quanto mais elevado o valor do pH, maior será a percentagem de ião tartarato presente e, consequentemente, maior será a probabilidade de formação do tartarato de cálcio (Gráfico 1).

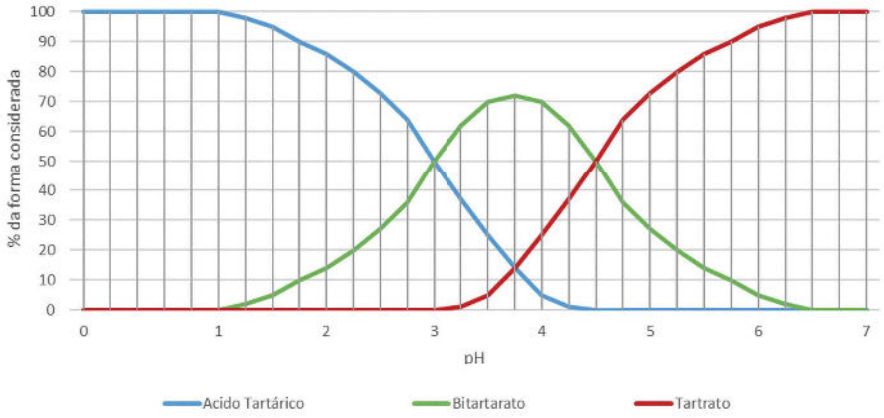


Gráfico 1 – Equilíbrio de dissociação do ácido tartárico em função do pH. [4]

No vinho, existem fatores naturais que dificultam a formação deste sal, tais como o ácido málico e o magnésio.

Atualmente, a estabilidade do tartarato de cálcio é frequentemente estimada apenas com base na concentração de cálcio encontrada no vinho. Muitas publicações indicam 80 mg/L para vinhos brancos e rosés e 60 mg/L para vinhos tintos como valores limiares acima dos quais o vinho é considerado instável [3]. Estes valores, resultado de estudos realizados principalmente entre os anos 50 e o início dos anos 90, devem ser considerados com algumas reservas à luz do conhecimento atual, dado que os vinhos daquela época apresentavam valores médios de pH nitidamente diferentes dos atuais. Isto torna estas referências nem sempre adequadas às atuais condições e um possível motivo para subestimar o risco.

Para melhor clarificar o conceito, consideremos um exemplo numérico. Um vinho tinto com um teor de cálcio de 60 mg/L e um pH inferior a 3,5 não produz nenhum precipitado, enquanto que com um pH de 3,7 ou superior, é muito provável que forme um abundante sedimento de cristais.

COMO AVALIAR SE UM VINHO É INSTÁVEL?

Com o objetivo de identificar rapidamente vinhos em risco de instabilidade, foi necessário desenvolver um método que considerasse os três parâmetros que mais influenciam o processo de cristalização do tartarato de cálcio: o pH, a concentração de ácido tartárico e a concentração de cálcio. Os instrumentos de análise da condutividade, tão úteis na definição da condição de estabilidade do bitartarato de potássio, não têm qualquer utilidade no caso do sal de cálcio.

O teste é baseado na análise da concentração de cálcio do vinho antes e após a adição de 400 g/hL de tartarato de cálcio micronizado e arrefecimento a 0°C durante 24 horas. A diferença entre a concentração inicial e final indica o nível de instabilidade (Tabela 1).

Tabela 1 – Valores de referência para a definição do nível de estabilidade do tartarato de cálcio no vinho.

Valores de referência ΔCa (mg/L)	
< 15	estável
15 ≤ X ≤ 25	ligeiramente instável
> 25	instável

A aplicação deste método a centenas de vinhos monitorizados ao longo de três anos (a título de exemplo, os dados de algumas amostras são apresentados na Tabela 2), tornou possível a construção de uma base de dados sólida, a partir da qual foi desenvolvido um método de cálculo estatístico multifatorial baseado no algoritmo Yates, permitindo estimar o nível de instabilidade do vinho em tempo real.

Amostras	pH	Ácido tartárico (g/L)	$[Ca^{2+}]_i$ (mg/L)	$[Ca^{2+}]_f$ (mg/L)	$\Delta[Ca^{2+}]$ (mg/L)	Resultados do teste	Cristais na amostra
Vinho 1	3,14	2,5	78	78	0	Estável	Não
Vinho 2	3,3	1	75	74	1	Estável	Não
Vinho 3	3,6	0,9	75	66	9	Estável	Não
Vinho 4	3,5	2	93	79	14	Estável	Não
Vinho 5	3,4	1	75	57	18	ligeiramente instável	Sim após 35 dias
Vinho 6	3,3	1,8	85	62	23	ligeiramente instável	Sim após 45 dias
Vinho 7	3,8	0,7	68	46	22	ligeiramente instável	Sim após 25 dias
Vinho 8	3,35	3,2	87	39	48	Instável	Sim após 20 dias
Vinho 9	3,35	3,2	117	48	69	Instável	Sim após 12 dias
Vinho 10	3,26	4	111	22	89	Instável	Sim após 18 dias

Tabela 2 – Exemplo de análises de amostras da base de dados. Vinhos armazenados a 0°C. [11]

Esta nova ferramenta representa uma importante oportunidade para os enólogos, pois permite-lhes decidir em tempo real como tratar o vinho com base nos valores analíticos de pH, ácido tartárico (g/L) e cálcio (mg/L). Exemplos da resposta do método de cálculo estatístico multifatorial são apresentados na Figura 4.

Cálculo multifatorial: estimativa da instabilidade de CaT

ex.1

Valores a inserir:		
Ca mg/L	Ácido Tartárico g/L	pH
75	3,7	3,15

Resultado
13

ex. 2

Valores a inserir:		
Ca mg/L	Ácido Tartárico g/L	pH
78	2,4	3,4

Resultado
24

ex. 3

Valores a inserir:		
Ca mg/L	Ácido Tartárico g/L	pH
88	1,9	3,7

Resultado
47

Valores de referência:	
< 15	ESTÁVEL
15 ≤ X ≤ 25	LIGEIRAMENTE INSTÁVEL
> 25	INSTÁVEL

Figura 4 – Exemplo de resultados obtidos através do método de cálculo estatístico multifatorial. [11]

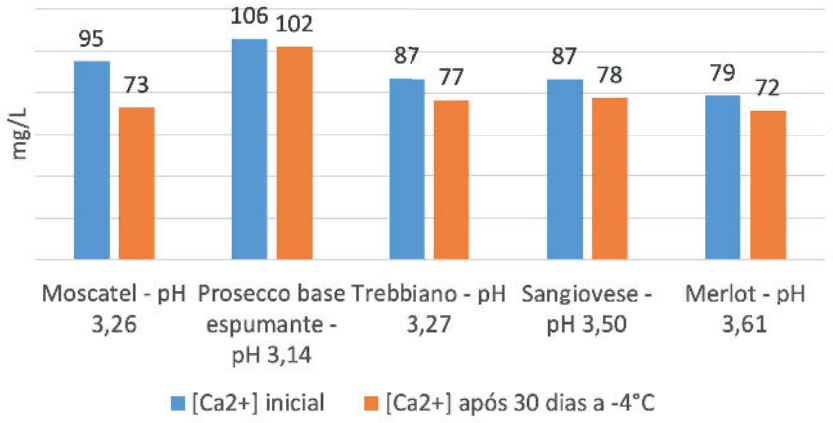
COMO RESOLVER OS CASOS DE INSTABILIDADE

Se os testes acima descritos indicarem uma condição de instabilidade, será necessário adotar soluções apropriadas para evitar a precipitação de tartarato de cálcio em garrafa.

Entre as técnicas de estabilização disponíveis, quais as que garantem a estabilidade do tartarato de cálcio?

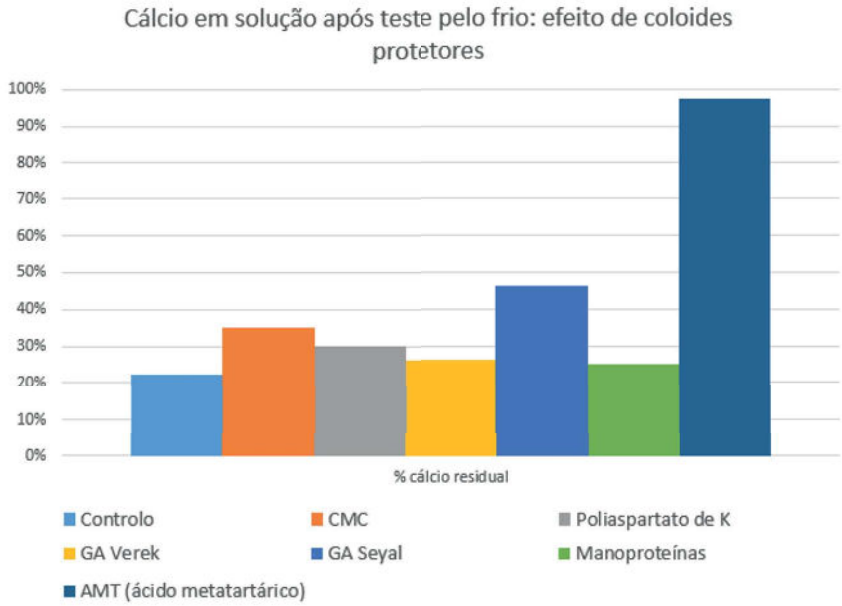
A utilização de tratamento a frio ou colóides protetores **não é uma boa solução. Como mencionado** anteriormente, o frio acelera ligeiramente a cinética de sedimentação do tartarato de cálcio, pelo que o arrefecimento do vinho não constitui uma técnica resolutiva, como mostram os **dados do Gráfico 2**.

Gráfico 2– Concentração de iões cálcio (mg/L) em amostras de vinho antes e após tratamento prolongado a frio. [11]



Os colóides protetores, na grande maioria dos casos, não têm suficiente ação inibidora na formação de cristais de CaT, embora sejam capazes de modificar parcialmente a sua forma. Apenas o ácido metatartárico é capaz de prevenir a cristalização do sal, mas apenas por um período limitado de tempo, devido à sua elevada suscetibilidade à hidrólise, o que conduz a uma rápida perda de eficácia.

Gráfico 3 – Efeito de colóides protetores para uso enológico na estabilidade do CaT [11] de uma solução modelo de vinho contendo 12% de álcool, 5 g/L ác. tartárico, 80 ppm de cálcio inicial e com pH 3,4. Análise do cálcio em solução realizada após 6 dias de conservação a 0 °C.



Maior eficácia é encontrada no uso de resinas de troca iónica e na eletrodiálise. A primeira, sendo específica para catiões bivalentes, melhora a estabilidade do CaT através da remoção do cálcio e, de forma indireta, pela diminuição do pH.

A eficácia da eletrodiálise, por sua vez, deve-se à redução da concentração dos dois principais fatores de instabilidade: cálcio e ácido tartárico. Ambas as técnicas não são específicas para a estabilização do tartarato de cálcio, mas podem ajudar a reduzir o risco de precipitação em garrafa. De realçar, ainda, que estas práticas estão sujeitas a registo de operações em adega (Reg. (UE) 2022/68) e o seu impacto sensorial não é negligenciável.

Uma outra técnica consiste em recorrer ao uso de aceleradores da cristalização - sais do ácido tartárico - que aceleram o processo natural de cristalização incrementando a concentração em solução para níveis superiores à sua solubilidade. O bitartarato de potássio, usado durante a estabilização a frio induz, na verdade, apenas a precipitação do cremor tártaro.

O ácido tartárico racémico (DL) e o correspondente sal de neutro de potássio, após salificação com cálcio, produzem compostos com baixíssima solubilidade: o DL-Ca-tartarato tem uma solubilidade de 35 mg/L em água a 20°C, enquanto a forma natural do L-Ca-tartarato tem solubilidade de 300 mg/L. É precisamente a baixa solubilidade dos sais do ácido tartárico racémico que representa o entrave à adoção desta estratégia: são bem conhecidas as «caudas de cristalização» que podem causar a formação de precipitados em garrafa. Além disso, os seus efeitos na saúde estão em questão, uma vez que se suspeita que causem cálculos renais.

A recente revisão do Regulamento UE nº 934 ainda permite a sua utilização, mas na sequência do compromisso de disponibilizar novos dados sobre os seus efeitos na saúde humana.

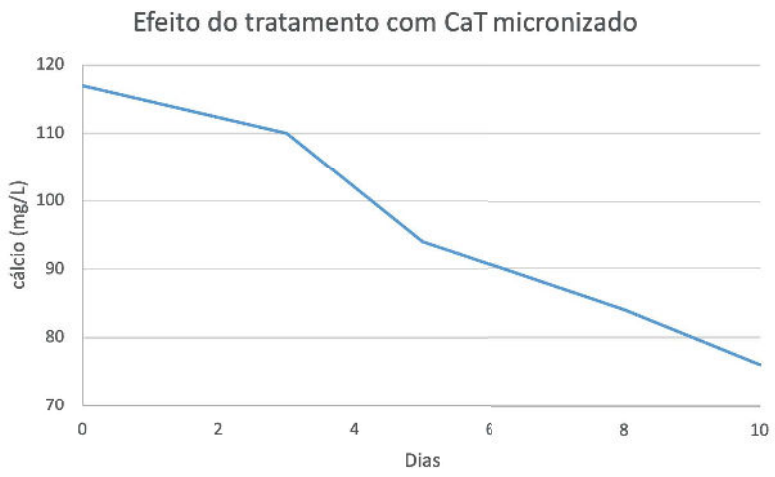


Gráfico 4 – Redução de concentração iões Ca2+ em Merlot tratado com 50 g/hL de tartarato de cálcio micronizado [11]

Uma cristalização particularmente eficiente é obtida com a aplicação de L(+) tartarato de cálcio na forma micronizada. Este sal de cálcio da forma natural do ácido tartárico, graças ao processo de micronização, quando utilizado na dose de 50 g/hL aporta cerca de 2 milhões de germes de cristalização por mL

de vinho tratado, evitando a fase limitante de todo o processo de cristalização: a formação dos germes de nucleação.

Assim, os germes de nucleação podem crescer e formar verdadeiros cristais à temperatura ambiente, sem dispêndio energético de arrefecimento do vinho e sem serem impedidos por partículas em suspensão. Estas valências simplificam significativamente a aplicação que pode ser feita mesmo em simultâneo com a clarificação ou colagem dos vinhos. O tempo de contacto varia entre os 7 a 15 dias, em função das necessidades da adega, seguindo-se uma trasfega ou filtração.

O tratamento com o L(+) tartarato de cálcio micronizado tem um efeito diminuto na acidez dos vinhos e não altera as sus características sensoriais.

CONCLUSÕES

–

As atuais condições de produção exigem que os produtores realizem uma avaliação detalhada da instabilidade dos sais do ácido tartárico, tanto do bitartarato de potássio como do tartarato de cálcio. Existem atualmente métodos analíticos fiáveis que se devem tornar, cada vez mais, de aplicação rotineira.

A estimativa da instabilidade do tartarato de cálcio pode hoje em dia ser realizada mesmo em "tempo real" e é de grande utilidade para os enólogos que necessitam de uma gestão rápida.

De entre as soluções possíveis, a adição de L(+) tartarato de cálcio micronizado é a que oferece garantia de resultados aliada à facilidade de aplicação, á sustentabilidade e ao máximo respeito pelas características sensoriais do vinho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Relationships between pH values of organic soils and availabilities of 12 plant nutrients. Soil Sci. 92, 177-182, illustration by M. Keller, after Lucas, R. E., Davis, S.F. (1961)

[2] The water permeability of Arabidopsis plasma membrane is regulated by divalent cations and pH, P. Gerbeau, G. Amodeo, T. Henzler, V. Santoni, P. Ripoche, C. Maurel (2002)

[3] Trattato di enologia II – Chimica del vino Stabilizzazione Trattamenti, P. Ribereau--Gayon, Y. Glories, A. Maujean, D. Dubourdieu (2004)

[4] Assessment of Cold Stabilization for tartaric acid in wine. Penn State Food Science Undergraduate Smith, V. (2012)

[5] Meccanismi di assorbimento e accumulo di calcio nelle uve, Presentazione Enoforum Prof. C. Lovisolo, Università degli Studi di Torino (2021)

[6] Cultura e Tecnica Enologica Vol.III Stabilizzazione Imbottigliamento Vini Speciali– N. Trapani (2009)

[7] Inhibitors of calcium tartrate in wines, Marques et al. (2014)

[8] Kinetics of calcium tartrate crystal growth from supersaturated solutions. F. Grases, G. Melero and J.G. march (1992)

[9] The mechanisms of precipitation of calcium L (+)-tartrate in a model wine solution, Anthony J. McKinnon, Geoffrey R. Scollary, David H. Solomon, Patrick J. Williams (1994)

[10] Tartrate stabilization by the contact process, O. Rhein, F. Neradt (1979)

[11] Dati prodotti dalla Divisione Enartis, Esseco srl

[12] The Influence of Wine Components on the Spontaneous Precipitation of Calcium L(+)--tartrate in a Model Wine Solution, Am. J. Enol. Vitic., A.J. McKinnon, G.R. Scollary, D.H. Solomon, P.J. Williams (1995)

[13] Influence of Uronic Acids on the Spontaneous Precipitation of Calcium L(+)-tartrate in a Model Wine Solution, J. Agric. Food. Chem., A.J. McKinnon, P.J. Williams, G.R. Scollary, (1996)

enartis

Inspiring innovation.

ZENITH e ENOCRISTAL Ca

A Revolução Estável e Sustentável!

A Enartis desenvolveu uma estratégia completa e sustentável para solucionar o risco de instabilidade dos vinhos.

A precipitação do tartarato de cálcio representa um desafio para os enólogos. ENOCRISTAL Ca, à base de tartarato de cálcio micronizado, atua como núcleo de cristalização, desencadeia a formação de cristais de tartarato de cálcio e promove a estabilização do cálcio, sem gastos com energia ou com equipamentos.

A gama ZENITH inibe a formação de cristais de bitartarato de potássio e mantém a estabilidade corante ao longo do tempo.