

I. Agradecimentos

À Exma. Sra. professora Olga Laureano pelas indicações, orientações e conselhos que me deu durante todo o trabalho.

Ao Exmo. Sr. Professor Jorge Ricardo pela ajuda na decisão do tema da tese e pelos ensinamentos e sentido crítico que me proporcionou ao longo do curso.

À Eng. Filipa Tomaz da Costa por toda a ajuda e disponibilidade para que pudesse ter as condições necessárias à boa realização deste trabalho.

À empresa Bacalhôa Vinhos, S.A., por ter permitido a realização do trabalho, fornecendo todas as ajudas e material necessários e mostrando total disponibilidade para esclarecer todas as minhas dúvidas.

A todo o staff do laboratório da Bacalhôa Vinhos, S.A. por todo o apoio, paciência e ajuda no decorrer dos muitos dias de análises, e em especial à Alexandra Costa.

À dona Júlia por toda a ajuda que deu na elaboração das análises ao vinho, no laboratório Ferreira Lapa.

Ao Instituto Superior de Agronomia por ter sido uma escola para a vida e pelos ensinamentos adquiridos nas mais variadas aulas.

Aos meus pais por me terem dado a possibilidade de realizar o mestrado de Viticultura e Enologia que tanto prazer me deu.

À minha namorada por me ter apoiado nos momentos mais difíceis e pela motivação dada ao longo desta jornada.

A todos os que me ajudaram directa ou indirectamente na realização deste trabalho.

“Só aqueles que têm paciência para fazer coisas simples com perfeição é que irão adquirir habilidade para fazer coisas difíceis com facilidade.” (Johann Christoph Von Schiller)

II. Resumo

Este trabalho teve como foco principal a instabilidade do vinho no que diz respeito aos seus sais de ácido tartárico. Comparou-se o método tradicional e mais utilizado, onde se mantém o vinho a baixas temperaturas para que se formem os cristais de hidrogenotartarato de potássio, mas ainda assim, temperaturas superiores ao ponto de congelação do vinho, com um método mais recente, a electrodiálise, onde o vinho passa por um conjunto de membranas retirando-lhe os iões desejados. Foi realizado através de um conjunto extensivo de análises a vários vinhos da empresa Bacalhôa Vinhos, S.A com grande impacto no mercado nacional e internacional.

A estabilidade tartárica é avaliada por um teste “*ISTC50*” idealizado na empresa *INRA*, France, sendo este método comparado com um teste clássico, o teste do congelador.

Comparando os resultados obtidos para as duas modalidades pode-se observar que a electrodiálise não provoca efeitos significativos nos parâmetros analisados além do SO_2 e dos relacionados com os catiões do vinho.

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

Palavras-chave: Vinho, Estabilização tartárica, Electrodiálise, Estabilização a Frio

III. Abstract

This work was mainly focused on the wine instability with respect to the salts of tartaric acid. It was compared the traditional method, and most used, which keeps the wine at low temperatures to form crystals of potassium hydrogentartrate, but still, at temperatures above the freezing point of wine, with a more recent method the electro dialysis which passes the wine through membranes that remove the desired ions. This was made through an extensive set of analysis on various wines Bacalhôa wine company, SA with great impact on the national and international market.

The tartaric stability is assessed by a test "ISTC50" designed in the company *INRA*, France, and this method was compared with a classic test, the freezer test

Comparing the results obtained for the two methods it can be observed that the electro dialysis does not cause significant effects on various parameters of the wine, except in SO_2 and those related with its cations.

A sensory level can be concluded that treatment by electro dialysis in relation to the classical treatment by cold, showed no significant differences, since the tasting panel for both wines showed similar results.

Key-Words – Wine, Tartaric Stabilisation, Electro dialysis, Cold Stabilisation

IV. Executive Summary

The use of electro dialysis in wine tartaric stabilization is becoming more and more important in today's wine industry. It's use because of less time spent and more accurate removal of ions when stabilizing a wine. Apart from its initial cost, it becomes a cheaper method when producing in a large scale than the traditional cold method.

In this study we compared the traditional cold method with the more recent electro dialysis method for tartaric stabilization of both white and red wines. When stabilizing a wine, it's important to know at the end of the process if the wine did become stabilized. With that purpose it was compared the freezer test with a test developed by *INRA*, France, the *ISTC50* test, based on the wine conductivity.

With the objective of finding out the consequences of each stabilization method, it was made a number of analyses. Most of them were made in Bacchus II, an auto-analyzer based on FT-IR spectrometry because it is a reliable and faster way to obtain results.

The results showed that the samples tested were really stabilized by electro dialysis, based on the conductivity method *ISTC50*. Some of the samples cold stabilized appear to not be totally stabilized but this could be because the temperature and time for this method were not enough. The results also showed that the electro dialysis didn't have influence in other parameters of wine, because the differences observed were small and negligible. The exception is for SO_2 which after passing through the electro dialysis membranes tends to diminish.

When comparing both methods for checking if the wine is really stable, it was observed that the *freezer test* showed sometimes deposits at the bottom of the bottles while the *ISTC50* showed that the wine was stable. This is because the *freezer test* is too hard on the wine samples and sometimes shows less accurate results. The *ISTC50* is more reliable and faster method.

At sensory level the tasting panel didn't find significant differences in any of the different types of wines, showing that electro dialysis doesn't affect the sensory characteristics of wines.

Economically it was compared the costs for both methods and the costs for electro dialysis for productions ranging 1 to 10 million liters of wine per year. It was observed that for smaller productions the cold stabilization was cheaper but as the production increases it becomes less expensive to use electro dialysis.

So, one of the most important things to retain is that it's very important to choose the best method for tartaric stabilization according to the production, the costs

and the future perspectives for the company, as it was shown that electro dialysis as no influence in the wine main characteristics.

Key-Words – Wine, Tartaric Stabilisation, Electro dialysis, Cold Stabilisation

V. Índice

I.	Agradecimentos	2
II.	Resumo	4
III.	Abstract	5
IV.	Executive Summary	6
V.	Índice	8
VI.	Lista de Figuras	11
VII.	Lista de Tabelas	13
VIII.	Lista de Abreviaturas	14
IX.	Introdução	15
X.	Revisão Bibliográfica	17
	1. Ácido Tartárico	17
	1.1. Hidrogenotartarato de Potássio	17
	1.1.1. Cristalização do Hidrogenotartarato de Potássio	18
	1.1.2. Factores que Influenciam a Cristalização	19
	1.2. Tartarato Neutro de Cálcio	20
	1.2.1. Precipitação do Tartarato Neutro de Cálcio	21
	2. Estabilização Tartárica	22
	2.1. Estabilização por Frio	22
	2.1.1. Estabilização Lenta	23
	2.1.2. Estabilização Rápida por Contacto	24
	2.1.3. Método Dinâmico	24
	2.2. Electrodiálise	25
	2.2.1. Efeitos na Composição dos Vinhos	27
	2.2.2. Vantagens/Desvantagens	28
	2.3. Resinas de Trocas Iónicas	28
	2.4. Inibidores	28
	3. Testes de Estabilidade Tartárica	29
	3.1. <i>Freezer Test</i> ou Câmara Frigorífica	29
	3.2. Teste Baseado na Determinação da Condutividade Eléctrica	30
	3.3. Temperatura de Saturação	31
	3.3.1. Temperatura Crítica de Cristalização	32
	3.4. Teste Mini-Contacto	32
	3.5. Produto de Concentração	33
XI.	Material e Métodos	34
	1. Material	34
	1.1. Adega	34
	1.2. Vinhos	34
	1.3. Aparelho Electrodiálise	35
	2. Tratamentos Realizados aos Vinhos	36
	2.1. Frio	36
	2.2. Electrodiálise	36
	3. Análises Físico-Químicas	37
	3.1. Determinação da Estabilidade Físico-Química	37
	3.1.1. Teste Preliminar de Tratamento por Electrodiálise	37

	3.1.2. Teste Coloides ou 24 horas	38
	3.1.3. Teste Final para Determinação da Estabilidade	38
	3.1.4. Turbidez	39
	3.2. Análise Sumária	39
	3.3. Análise à Composição Mineral	40
	3.4. Análise à Composição Fenólica e Cor	40
	4. Análise Sensorial	41
XII.	Resultados e Discussão	42
	1. Parâmetros Físico-Químicos	42
	1.1. Análise Sumária	42
	1.1.1. Teor Alcoólico	42
	1.1.2. pH	43
	1.1.3. Acidez Total	44
	1.1.4. Acidez Volátil	45
	1.1.5. Massa Volúmica	46
	1.1.6. Dióxido de Enxofre (SO ₂)	47
	1.1.7. Açúcares Redutores	48
	1.1.8. Extracto Seco	49
	1.1.9. Glicerol	50
	1.2. Composição Mineral	51
	1.2.1. Cinzas	51
	1.2.2. Alcalinidade das Cinzas	52
	1.2.3. Catiões Totais	53
	1.2.4. Potássio	54
	1.3. Ácidos Orgânicos	55
	1.3.1. Ácido Tartárico, Ácido Málico e Ácido Lático	55
	1.4. Composição Fenólica e Cor	57
	1.4.1. Antocianinas Coradas, Totais e Grau de Ionização	57
	1.4.2. Pigmentos Poliméricos, Totais e Índice de Polimerização	59
	1.4.3. Intensidade, Tonalidade e Fenóis Totais	61
	1.5. Estabilidade Tartárica	63
	1.6. Turvação	65
	2. Análise Sensorial	66
	3. Comparação de Custos para cada Tratamentos	68
	3.1. Custos com Tratamento por Frio	69
	3.2. Custos com Tratamento por Electrodiálise	70
XIII.	Conclusão	73
XIV.	Referências Bibliográficas	74
XV.	Anexos	79
	1. Tabelas de Resultados	79
	2. Testes	83
	2.1. DIT	83
	2.1.1. JP Tinto I 2010	83
	2.1.2. Quinta do Carmo Branco 2010	84
	2.1.3. Quinta da Bacalhôa Branco 2009	84
	2.1.4. Serras de Azeitão Branco 2010	85

2.1.5.	JP Tinto II 2010	85
2.2.	ISTC50	86
2.1.1.	JP Tinto I 2010	86
2.2.2.	Quinta do Carmo Branco 2010	87
2.2.3.	Quinta da Bacalhôa Branco 2009	87
2.2.4.	Serras de Azeitão Branco 2010	88
2.2.5.	JP Tinto II 2010	89
2.3.	Teste de Colóides ou de 24 horas	90
2.3.1.	JP Tinto I 2010	90
2.3.2.	JP Tinto II 2010	90
3.	Ficha de Prova de Vinhos Brancos	91
4.	Ficha de Prova de Vinhos Tintos	92
5.	Análise Sensorial	93
5.1.	Intensidade de Cor	93
5.2.	Intensidade de Aroma	94
5.3.	Aroma Frutado	95
5.4.	Aroma Floral	96
5.5.	Aroma Vegetal	97
5.6.	Aroma Equilíbrio	98
5.7.	Aroma Elegância	99
5.8.	Intensidade de Gosto	100
5.9.	Corpo	101
5.10.	Adstringência	102
5.11.	Acidez	103
5.12.	Amargo	104
5.13.	Persistência	105
5.14.	Apreciação Global	106

VI. Lista de Figuras

- **Figura 1:** Ácido Tartárico presente nas Uvas
- **Figura 2:** Tartarato Neutro de Cálcio
- **Figura 3:** Representação esquemática de um processo de electrodialise (H. Strathmann, 2010)
- **Figura 4:** Imagem da instalação de electrodialise
- **Figura 5:** Teor alcoólico obtido para vinhos brancos e tintos
- **Figura 6:** Valores de pH em vinhos brancos e tintos
- **Figura 7:** Valores de Acidez Total obtidos em vinhos brancos e tintos
- **Figura 8:** Valores de Acidez Volátil observados em vinhos brancos e tintos
- **Figura 9:** Valores de Massa Volúmica
- **Figura 10:** Valores de Sulfuroso livre e total
- **Figura 11:** Valores de Açúcares Redutores obtidos em vinhos brancos e tintos
- **Figura 12:** Valores de Extracto Seco
- **Figura 13:** Valores de Glicerol
- **Figura 14:** Valores do teor em cinzas
- **Figura 15:** Valores da alcalinidade das cinzas
- **Figura 16:** Valores obtidos para catiões totais
- **Figura 17:** Valores obtidos para o potássio em vinhos brancos e tintos
- **Figura 18:** Valores de ácido tartárico presente em vinhos brancos e tintos
- **Figura 19:** Valores de ácido málico presente em vinhos brancos e tintos
- **Figura 20:** Valores de ácido láctico presente em vinhos brancos e tintos
- **Figura 21:** Valores de antocianas coradas
- **Figura 22:** Valores de antocianas totais
- **Figura 23:** Valores de grau de ionização das antocianas
- **Figura 24:** Valores de pigmentos poliméricos
- **Figura 25:** Valores de pigmentos totais
- **Figura 26:** Valores de índice de polimerização
- **Figura 27:** Valores obtidos para a cor de vinhos brancos e tintos
- **Figura 28:** Valores de tonalidade para vinhos brancos e tintos
- **Figura 29:** Valores de fenois totais
- **Figura 30:** Turvação observada em vinhos brancos e tintos
- **Figura 31:** Variação dos custos totais da electrodialise com a produção anual
- **Figura 32:** Teste DIT para o vinho JP I
- **Figura 33:** Teste DIT para o vinho Quinta do Carmo 2010

- **Figura 34:** Teste DIT para o vinho Quinta da Bacalhôa 2009
- **Figura 35:** Teste DIT para o vinho Serras de Azeitão 2010
- **Figura 36:** Teste DIT para o vinho JP II
- **Figura 37:** Teste ISCT50 para o vinho JP I
- **Figura 38:** Teste ISCT50 para o vinho Quinta do Carmo 2010
- **Figura 39:** Teste ISCT50 para o vinho Quinta da Bacalhôa 2009
- **Figura 40:** Teste ISCT50 para o vinho Serras de Azeitão 2010 tratado por electrodiálise
- **Figura 41:** Teste ISCT50 para o vinho Serras de Azeitão 2010 tratado por tratamento clássico
- **Figura 42:** Teste ISCT50 para o vinho JP II tratado por electrodiálise
- **Figura 43:** Teste ISCT50 para o vinho JP II tratado por tratamento tradicional
- **Figura 44:** Teste 24 horas para o vinho JP I
- **Figura 45:** Teste 24 horas para o vinho JP II

VII. Lista de Tabelas

- **Tabela 1:** Estabilidade tartárica dos vinhos brancos
- **Tabela 2:** Estabilidade tartárica dos vinhos tintos
- **Tabela 3:** Valores de médias para a análise sensorial de vinhos brancos
- **Tabela 4:** Valores de médias para a análise sensorial de vinhos tintos
- **Tabela 5:** Custos relacionados com o tratamento por frio
- **Tabela 6:** Custos relacionados com a estabilização por electrodialise
- **Tabela 7:** Resultados referentes à análise sumária dos vinhos brancos utilizados no ensaio
- **Tabela 8:** Resultados referentes à análise sumária dos vinhos tintos utilizados no ensaio
- **Tabela 9:** Composição mineral dos vinhos brancos
- **Tabela 10:** Composição mineral dos vinhos tintos
- **Tabela 11:** Teor em ácidos orgânicos dos vinhos brancos utilizados no ensaio
- **Tabela 12:** Teor em ácidos orgânicos dos vinhos tintos utilizados no ensaio
- **Tabela 13:** Composição fenólica e cor dos vinhos brancos utilizados no ensaio
- **Tabela 14:** Composição fenólica e cor dos vinhos tintos utilizados no ensaio
- **Tabelas 15 e 16:** Turbidez apresentada por vinhos brancos e tintos

VIII. Lista de Abreviaturas

- **KHT** : Hidrogenotartarato de Potássio
- **CaT**: Tartarato Neutro de Cálcio
- **SO₂**: Dióxido de enxofre
- **ISTC50**: Índice de Stabilité Tartaric Critique
- **DIT**: Degréé d'Instabilité Tartrique
- **FT-IR**: Fourier Transform middle Infrared spectrometry
- **NTU**: Nephelometric turbidity units
- **N/T**: Vinho que não foi sujeito a nenhum tipo de tratamento
- **F**: Vinho sujeito a tratamento tradicional por frio
- **ED**: Vinho sujeito a tratamento por electrodialise

IX. Introdução

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

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

A sedimentação e as trasfegas são técnicas clássicas de clarificação de vinho, tal como o uso de calor para eliminar microrganismos numa pasteurização, usado desde o século XIX.

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

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

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

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

Este trabalho, tinha como objectivos iniciais e primordiais, realizar um estudo comparando as influências que 2 métodos de estabilização tartárica poderiam ter nos vinhos.

Um método mais tradicional, e usado em grande parte das adegas, a estabilização por frio, com um método mais recente, a estabilização por electrodíálise, separando, através de membranas, os seus iões.

Outro objectivo foi comparar um teste clássico, *freezer test*, com um teste moderno, *ISTC50*, de verificação se um determinado vinho está realmente, estável.

Visto não ter sido possível estabilizar o vinho pelo método tradicional na adega da Bacalhôa Vinhos, S.A., estabilizou-se no Instituto Superior de Agronomia. Não foi possível para todos os vinhos, tendo realizado apenas para o vinho JP Tinto 2010 e Serras de Azeitão Branco 2010. Nos vinhos que não foi possível uma estabilização por frio, foi-se estudar a influência duma estabilização por electrodíálise no vinho.

X. Revisão Bibliográfica

1. Ácido Tartárico

O ácido tartárico, $C_4H_6O_6$ é um ácido não volátil e sem odor que, sendo um ácido característico das uvas que se encontra no mosto em concentrações relativamente elevadas, cerca de 2 e 6 g/L (Ribéreau-Gayon *et al*, 1998; Flanzy C., *et al*, 1998), podendo variar conforme a região, casta, tipos de solo e praticas culturais.

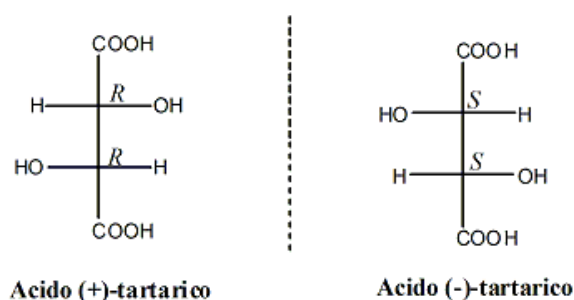


Fig. 1: Ácido Tartárico presente nas Uvas

O ácido tartárico precipita sobre a forma de 2 sais principalmente, entre eles o hidrogenotartarato de potássio, que é pouco solúvel ($K_{sp} 3,8 \times 10^{-4}$ a 18°C) ou o tartarato neutro de cálcio que não é solúvel ($K_{sp} 7,7 \times 10^{-7}$ a 25°C) (Ribéreau-Gayon *et al*, 1988). Dependendo do pH, pode prevalecer uma ou outra forma do ácido tartárico, sendo que a pH superior há predominância do tartarato de cálcio.

1.1. Hidrogenotartarato de Potássio

O bitartarato de potássio é produzido após a fase de pintor com a passagem do potássio do solo para o bago. O mosto está sobressaturado de ácido tartárico e durante a transformação do mosto em vinho, dá-se a fermentação alcoólica produzindo-se etanol, que diminui a solubilidade do hidrogenotartarato de potássio, principal sal do ácido tartárico presente no meio. Deste modo, o vinho encontra-se sobressaturado em hidrogenotartarato de potássio, o que facilita a ocorrência de precipitados deste sal (Cameira dos Santos, *et al*, 2000; Ribéreau-Gayon *et al*, 1988; Flanzy C., *et al*, 1998; Lin Lin Low, 2007).

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

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

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

1.1.1. Cristalização do Hidrogenotartarato de Potássio

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

$$\bullet \quad S = \frac{PC}{K_{sp}} \quad (\text{Gómez Benítez et al., 2004}), \quad (1.1)$$

onde S é a saturação de KHT, PC é o produto de concentração do ião potássio e K_{sp} é produto de solubilidade de KHT numa solução com o mesmo teor alcoólico do vinho em consideração. Se o resultado de S for positivo, então o vinho encontra-se supersaturado.

Segundo Rhein e Neradt (1979), se $S > 3$ há condições para cristalização espontânea.

Em condições de temperaturas baixas, há formação de cristais, que ocorre em duas fases, sendo que inicialmente se dá a fase de nucleação onde se formam os cristais, quando a concentração de KHT é elevada.

Segundo Nernst (1904) o crescimento dos cristais pode ser calculado através de:

$$\bullet \quad - ds/dt = ((K_d.A)/\delta) \cdot (c - c^*) \quad (1.2)$$

onde, $-ds/dt$ é a taxa de desaparecimento do soluto, A é a superfície do cristal, K_d é o coeficiente de difusão e $c-c^*$ o grau de saturação.

Na segunda fase há um crescimento dos cristais, o que ocorre quando os iões de KHT migram para a superfície dos cristais existentes e são incorporados neles, dando origem a cristais de maiores dimensões (Dunsford, 1981).

Segundo Dunsford (1981) este crescimento pode ser calculado através:

- $- ds/dt = K_s.A.(c-c^*)^n$ (1.3)

onde K_s é o coeficiente de integração superficial e n a ordem da reacção.

1.1.2. Factores que Influenciam a Cristalização

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

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

A presença de coloides protectores, tais como polifenóis e polissacáridos (Dharmadhikari M., 2002; Flanzly C., *et al*, 1998; Zoecklein B., 1988) inibe a migração dos iões de KHT para os núcleos, porque estes se ligam as faces dos cristais impedindo o seu crescimento. Esta ligação à superfície dos cristais modifica a sua aparência, passando de uma forma típica para uma forma oval (Rodriguez-Clemente *et al*, 1989).

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

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

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

Metais, tal como o magnésio e o cálcio, sulfatos podem formar complexos com o ácido tartarico livre e o os iões de potássio afectando assim, a formação e precipitação de KHT (Zoecklein B., 1988).

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

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

1.2. Tartarato Neutro de Cálcio

O tartarato neutro de cálcio é um sal insolúvel, cerca de dez vezes menos solúvel que o bitartarato de potássio, (Ribéreau-Gayon *et al*, 1988) e vinte cinco vezes menos solúvel que o malato de cálcio. (Abguéquen e Boulton, 1993)

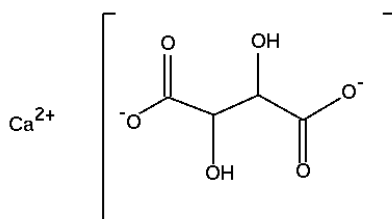


Fig. 2: Tartarato Neutro de Cálcio

As suas quantidades nos vinhos são, em geral, pequenas excepto em vinhos com tratados com bentonite cálcica activada ou carbonato de cálcio para desacidificação dos mesmos. Nestes casos pode ficar em estado de sobresaturação e futura precipitação, se os valores de pH forem altos.

1.2.1. Precipitação do Tartarato Neutro de Cálcio

A instabilidade causada pelo tartarato neutro de cálcio, normalmente aparece 4 a 7 meses após a fermentação, e apesar de ser menos comum que a causada pelo tartarato neutro de potássio, é também muito mais difícil de prever e controlar. Este controlo é muito complicado porque a sua solubilidade não é tão sensível à temperatura como o KHT, sendo também, pouco influenciável pelo aumento do teor alcoólico (Postel, 1983). A cristalização a taxas ótimas dá-se entre os 5 e 10° C (Jackson R., 2008). O pH exerce a principal influencia no grau de solubilidade do tartarato neutro de potássio (Flanzy C., *et al*, 1998). A presença de ácido málico pode auxiliar na inibição da precipitação destes cristais, e portanto, a fermentação malolática tem um papel fundamental na estabilidade do vinho em relação ao tartarato de cálcio, visto que com a diminuição da quantidade de ácido málico, mais facilmente se dão as precipitações dos cristais. A presença de cristais de bitartarato de potássio não minimiza o tempo de cristalização do tartarato neutro de cálcio, visto que os seus núcleos não têm influencia na fase de nucleação dos cristais de tartarato de cálcio. O inverso, por seu lado, observa-se (Flanzy C., *et al*, 1998).

Esta precipitação pode demorar meses a ocorrer espontaneamente. (Jackson R., 2008), mas pode induzir à cristalização do bitartarato de potássio (Ribéreau-Gayon *et al*, 1988).

Outra dificuldade é de que apesar da cristalização do tartarato neutro de cálcio ser semelhante à do bitartarato de potássio, segundo Abgueguen e Boulton (1993), o tempo necessário para se dar a cristalização espontânea do tartarato neutro de cálcio é muito superior ao do bitartarato de potássio.

A passagem lenta da forma L para a forma D, é uma das principais causas da instabilidade cálcica em vinhos engarrafados (Jackson R., 2008).

Os problemas com o tartarato neutro de cálcio, surgem, normalmente por uso excessivo de carbonato de cálcio na desacidificação do vinho, ou uso de bentonite cálcica para tratamentos de mosto e vinho.

A carboximetil celulose (CMC) é eficaz a inibir a precipitação do tartarato neutro de cálcio, se adicionada a níveis de cerca de 50mg/L, mas esta solução não é viável, visto que o CMC não é legal em muitos países.

2. Estabilização Tartárica

Há vários tipos de tratamentos que são utilizados para estabilização tartárica de vinhos. Quanto à estabilização pelo frio, existem dois tipos de tratamentos. O primeiro, e mais tradicional, utiliza uma estabilização lenta, enquanto que o mais recente utiliza por contacto, uma estabilização rápida, com adição de cristais de bitartarato de potássio (Muller-Spath, 1979), Esta estabilização rápida por contacto pode ainda variar entre o processo estático e dinâmico (Ribéreau-Gayon *et al*, 1988).

Outra técnicas para estabilizar o vinho além da estabilização por frio, é a electrodialise (Moutounet *et al.*, 1994; Biau e Siodlak 1997; Escudier *et al.*, 1993; Gavach C., 1992), adição de ácido metatartárico (Celotti, Bornia & Zoccolan, 1999), adição de manoprotéínas, carbometilceluloses, resinas de trocas cationicas, filtração, entre outras.

2.1. Estabilização por Frio

A estabilização por frio, é a operação mais comum em adega, para estabilização tartárica do vinho. Esta operação consiste em arrefecer o vinho a temperaturas perto do ponto de congelamento do vinho, entre os -4°C e 2°C (Boulton *et al.*, 1996; Uitslag *et al.*, 1996), através de um permutador de calor, para induzir a precipitação dos tartaratos de potássio e cálcio. Além destas precipitações, ainda ajuda a estabilizar o vinho em relação a substâncias coloidais presentes no vinho, matéria corante, complexos férricos com fenois em vinhos tintos e proteínas em vinhos brancos (Ribéreau-Gayon *et al*, 1988).

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

- $$\text{Temperatura } (-^{\circ}\text{C}) = \frac{\% \text{ álcool}}{2} - 1 \quad (2.1)$$

Estas temperaturas baixas não têm efeito no tratamento de microrganismos, apesar do seu crescimento ser mais demorado, visto que quando a temperatura volta a subir, os microrganismos ficam de novo activos (Ribéreau-Gayon *et al*, 1988).

A estabilização por frio pode ter algumas desvantagens visto que é um processo longo, com elevados custos energéticos e elevados custos ao nível de material necessário para implementar este sistema, visto ser necessário adquirir um permutador de calor e cubas isotérmicas preparadas para refrigeração. Além disso os

cristais que ficam nos depósitos podem também ter custos ambientais. (Lin Lin Low, 2007)

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

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

2.1.1. Estabilização Lenta

Neste tipo de processo o vinho é arrefecido até uma temperatura próxima do seu ponto de congelação, sensivelmente -4°C durante vários dias. Existem empresas que aproveitam o tempo frio do inverno para iniciar este processo, apesar que um frio provocado intencionalmente por um permutador de calor é o melhor processo.

O tempo necessário a que o vinho precisa de estar a baixas temperaturas depende do tipo de vinho que se vai tratar. Para vinhos tintos, visto a precipitação ser mais lenta pela acção dos coloides protectores, o tempo necessário é superior que para vinhos brancos.

Segundo, Ribéreau-Gayon *et al* (1977) o tempo necessário para eliminar a matéria coloidal dos vinhos tintos é de 1 ou 2 dias, mas para a estabilização tartárica são necessários 10 a 15 dias.

Durante os dias nos quais o vinho está a baixas temperaturas há uma precipitação rápida inicial do tartarato de potássio que com o passar dos dias vai sendo mais lenta, devido à redução do nível de saturação em bitartarato de potássio (Dharmadhikari M., 2002; Zoecklein B., 1988). Variações de temperatura durante o processo de estabilização lenta pode, também, influenciar a precipitação de cristais de bitartarato de potássio, porque baixa a taxa de nucleação destes cristais.

Este processo provoca o aparecimento de grandes cristais de bitartarato de potássio, que são fáceis de remover por filtração a frio (Ribéreau-Gayon *et al*, 1988). Este ultimo passo deve ser feito a baixas temperaturas para evitar que os cristais de bitartarato de potássio se redissolvam.

É de notar que a baixas temperaturas há o perigo de oxigenação do vinho, visto que os gases se dissolvem mais rapidamente nestas temperaturas (Ribéreau-Gayon *et al*, 1988).

Esta técnica tem evoluído para uma técnica de pseudo-contacto (Flanzy, C., *et al*, 1998), visto que se adicionam pequenas quantidades de sais de bitatarato de

potássio com agitação, para diminuir o tempo a que o vinho está sujeito a estas baixas temperaturas.

2.1.2. Estabilização Rápida por Contacto

Esta técnica tem a grande vantagem de reduzir o tempo a que o vinho está arrefecido para 4 horas, sendo que pode ser menos no caso dos vinhos brancos. Além disso, tem também a vantagem que a temperatura a que tem de estar o vinho ser relativamente mais elevada que no método da estabilização longa, visto que neste método o vinho pode estar a sensivelmente 0°C, podendo até chegar aos 5°C para vinhos tintos.

Este aumento da temperatura minimiza o consumo de energia e a acumulação de gelo nas cubas (Ribéreau-Gayon *et al*, 1988). Nesta técnica, é necessário uma adição de cristais de bitartarato de potássio na ordem dos 4g/L (Flanzy C., *et al*, 1998) e com tamanho de partículas de 40 µm (Rhein O. e Neradt F., 1979), com agitação para facilitar a agregação destes cristais. Estes cristais adicionados eliminam a fase de nucleação, acelerando assim todo o processo. Esta precipitação rápida faz com que apareçam cristais de tamanho pequeno que são mais difíceis de eliminar que os cristais formados na estabilização longa.

A utilização destes cristais pode ser um problema em termos económicos, mas este problema pode ser minimizado visto que pode haver uma reutilização destes cristais até 5 a 8 vezes (Dharmadhikari M., 2002). Para se reutilizar estes cristais, será necessário, uma lavagem para remover contaminantes que fiquem incrustados na sua superfície. Esta lavagem pode trazer perdas de 3 a 6% de cristais (Dharmadhikari M., 2002).

No final do processo é fulcral uma filtração, para impedir que os cristais se redissolvam. Este passo deve ser realizado à mesma temperatura que o tratamento, e tal como no método de estabilização longa, existe o perigo de oxidações visto estar-se a trabalhar a temperaturas baixas e os gases se dissolverem mais rapidamente nestas temperaturas.

2.1.3. Método Dinâmico

Este método, ideal para quantidades muito grandes de vinho a tratar, permite a entrada em contínuo do vinho não estabilizado, que passa num permutador de calor e

é arrefecido para, de seguida, ser enviado para um depósito, o cristalizador, onde se vão formar os cristais de bitartarato de potássio. Neste cristalizador tem de existir constante agitação, que é fornecida pela turbulência da entrada do vinho no cristalizador, mantendo assim os cristais em suspensão (Ribéreau-Gayon *et al*, 1988). O funcionamento dá-se em modo “batch” de recirculação com um controlo da temperatura de saturação à saída (Flanzy C., *et al*, 1998).

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

Este tipo de processo é mais exigente que os outros referidos anteriormente, porque requer uma monitorização permanente, e uma adega equipada.

2.2. Electrodiálise

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

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

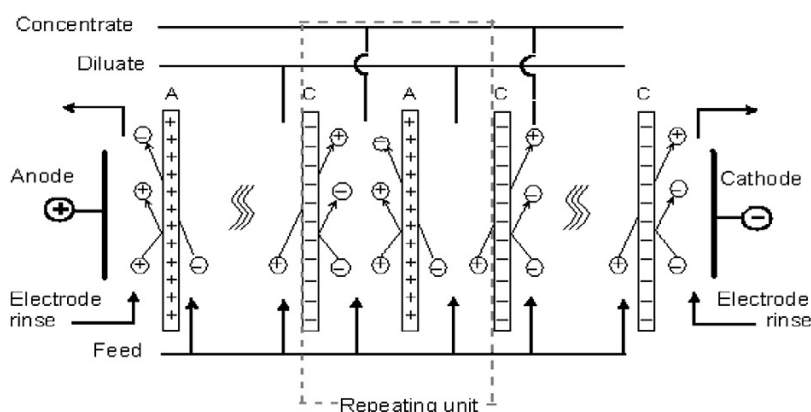


Fig. 3: Representação esquemática de um processo de electrodiálise (em H. Strathmann, 2010)

As membranas são de dois tipos diferentes: catiónicas, que são permeáveis apenas aos cationes, K^+ , Ca^{2+} e Na^+ e aniónicas que são permeáveis apenas aos aniões, HT^- (Biau e Siodlak, 1997). As membranas catiónicas são formadas por polímeros de

estireno divinilbenzeno com grupos funcionais de ácido sulfónico, e as membranas aniónicas são formadas por polímeros de estireno divinilbenzeno com grupos quaternários de amónia ou por um polímero de amónia quaternária e divinilbenzeno (International Oenological Codex, 2011).

Estes pares de membranas aniónicas e catiónicas, estão separadas entre elas por compartimentos por onde passa uma solução aquosa, constituindo uma célula de electrodiálise. (Brun J.P., 1989). A selectividade das membranas faz com que os iões fiquem retidos quando em contacto com membranas não selectivas à carga desse mesmo ião. O sistema é sujeito a uma carga eléctrica, na ordem de 1 V/cm para que as partículas com carga positiva migrem em direcção ao cátodo e fiquem retidas no concentrado, visto que atravessam a membrana catiónica mas não a aniónica. O mesmo se passa para os aniões no sentido inverso.

A concentração dos iões vai aumentar num compartimento, concentrado, e diminuir no compartimento seguinte, diluído. O catião K^+ é o que migra mais facilmente. Enquanto que Na^+ e Ca^{2+} são menos móveis e de mais difícil migração. Entre os aniões o hidrogenotartarato é o que tem maior facilidade em migrar (Ribéreau-Gayon *et al*, 1988).

A estabilização é conseguida, gradual e continuamente, à medida que o vinho circula pela pilha de membranas enquanto se dá a remoção do hidrogenotartarato de potássio em excesso.

A camada de vinho que passa por entre cada membrana é muito fina e uniforme de (0,3 a 2 mm). Diferentes tipo de pares de membranas têm diferentes capacidades para eliminar diferentes tipos de iões, sendo pois, possível, melhorar a eliminação de potássio escolhendo o par ideal de membranas, e com influencia mínima noutras características do vinho (Ribéreau-Gayon *et al*, 1988).

Estas membranas têm de cumprir diversos requisitos impostos pelo código de boas praticas enológicas, entre eles:

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

(International Oenological Codex, 2011)

As membranas têm de ter um determinado número de características, como uma resistência eléctrica inferior a 10 Ω . Esta resistência está dependente dos sítios

activos da membrana, assim como da natureza da matriz polimérica e dos iões que a atravessam (Gavach, C., 1992). Necessitam, também de possuir uma resistência mecânica de modo a suportar diferenças de pressão dos 2 lados membranares, além da resistência química que lhes confira resistência a pH elevados (Gavach C., 1992).

O tempo de tratamento depende do grau de desionização, assim como do tipo de vinho, podendo o caudal de vinho a ser tratado chegar até 3000 l/h.

Finalizado o tratamento, o vinho tratado e a salmoura são recolhidos em depósitos diferentes.

2.2.1. Efeitos na Composição dos Vinhos

A electrodíálise é ideal para remover catiões minerais, tais como iões de potássio, cálcio, sódio, ferro e cobre.

O ácido tartárico é também reduzido pelo processo de electrodíálise, assim como a acidez volátil e o álcool que diminuem ligeiramente. Polifenóis, polissacáridos e aminoácidos não são afectados por este processo, assim como a matéria coloidal dos vinhos tintos (Ribéreau-Gayon *et al*, 1988).

2.2.2. Vantagens/Desvantagens

A electrodíálise apresenta algumas vantagens em relação a métodos tradicionais de estabilização tartárica tais como o facto de não influenciar organolépticamente o vinho (Cameira dos Santos *et al*, 2002), a remoção de bitartarato de potássio é feita até ao ponto que pretendido, não existindo remoção em excesso, os requisitos energéticos são baixos (Wucherpfennig, 1976), facilidade de operação (Bazinet L., *et al*, 1998), não usa aditivos, é efectuada à temperatura ambiente minimizando assim os riscos de oxigenações, e o efluente líquido permite a recuperações dos sais de tartarato.

O método de estabilização por frio, apresenta algumas desvantagens em relação à electrodíálise, visto que a estabilização se dá até um ponto aleatório, isto é, com defeito ou excesso. No caso do tratamento por electrodíálise determina-se a percentagem de tratamento a efectuar relacionada com a condutividade do vinho.

Visto ser um processo que se dá a baixas temperaturas, os riscos de oxidações são elevados, assim como é um processo muito longo em comparação com a electrodíálise. O consumo energético também é elevado, tendo em conta que é

necessário manter o vinho em cubas isotérmicas a baixas temperaturas durante cerca de uma semana.

No entanto a electrodialise apresenta, ainda, alguns inconvenientes, visto ser um aparelho que necessita de um elevado investimento inicial, assim como pode causar problemas a nível da remoção indesejada dos iões malato. Pode também remover Ca^{2+} , o que pode ser benéfico em vinho com problemas de elevado teor em cálcio (Cameira dos Santos *et al*, 2002).

2.3. Resinas de Trocas Iónicas

Um das técnicas possíveis para estabilizar o vinho são as resinas de troca iónica. São polímeros de resinas, activados com vários grupos funcionais, obtidos a partir de uma mistura de estileno e vinil-benzeno. O radical do grupo funcional, para os catiões, é o ácido sulfónico (SO_3H), enquanto para os aniões é a amónia quaternária (Ribéreau-Gayon *et al*, 1988). As resinas de trocas catiónicas são úteis na estabilidade tartárica, visto que removem os catiões K^+ e Ca^{2+} , mas libertam para o vinho H^+ (Ribéreau-Gayon *et al*, 1988).

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

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

2.4. Inibidores

Outra possibilidade para prevenir precipitações tartáricas na garrafa, é a utilização de ácido metatartárico, visto que este é um inibidor da cristalização. O ácido metatartárico é resultante da polimerização do ácido tartárico.

Tem uma acção semelhante à das manoproteínas ou da CMC, que reside no impedimento do crescimento dos núcleos dos cristais, porque as moléculas do ácido metatartárico bloqueiam a junção de novos cristais que iria aumentar o tamanho dos mesmo (Ribéreau-Gayon *et al*, 1988).

É muito instável e muito sensível às variações de temperatura, sendo que o seu tempo de acção pode variar entre dias para temperaturas mais elevadas, até meses ou anos para temperaturas mais baixas (Flanzy, C., *et al*, 1998).

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

As manoproteínas são obtidas a partir da digestão das paredes celulares de leveduras com uma preparação de β -(1-3)- e β -(1-6)-glucanases (Ribéreau-Gayon *et al*, 1988). Deste modo são obtidas manoproteínas de alto índice de estabilidade tartárica, em oposição com as manoproteínas extraídas por acção do calor.

A acção que provocam de impedimento dos cristais de KHT por si só pode não ser suficiente para estabilizar um vinho a longo prazo, logo poderá ser necessário complementar com outros tratamentos.

A carboximetil celulose ou CMC é um polissacárido obtido a partir de reacção de esterificação da glucopirranose, sendo mais estável que o ácido metatartárico (Ribéreau-Gayon *et al*, 1988).

Pode-se também adicionar goma arábica, um polissacárido, que inibe a formação de novos cristais de hidrogenotartarato de potássio, porque aumenta a sua zona de metaestabilidade.

3. Testes de Estabilidade Tartárica

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

Entre estes testes existem:

- *Freezer Test* ou teste da câmara frigorífica;
- Teste da condutividade eléctrica;
- Temperatura de Saturação;
- Mini-contacto;
- Produto de concentração (*CP test*)

3.1. *Freezer Test* ou Câmara Frigorífica

Este teste consiste em colocar uma amostra de vinho, cerca de 100 ml, em frio artificial num congelador a -4°C e aguardar 4 a 6 dias, ou se não for possível recorrer a temperaturas tão baixas, colocar a amostra de vinho a 0°C durante 15 dias. A

temperatura a que se deve colocar a amostra de vinho, está também, dependente do tipo de vinho que se está a testar. No caso dos vinhos secos 0°C é suficiente, enquanto que para vinhos doces é necessário temperaturas de, pelo menos, -4°C.

Passado este tempo, observar se há ocorrência de precipitados no fundo da amostra (Flanzy C., *et al*, 1998).

Baseia-se na formação de cristais, quando uma amostra de vinho filtrado é colocada a baixas temperaturas durante um tempo variado. A ausência dos mesmos mostra que o vinho está estável. Há medida que se formam mais cristais, há um aumento de concentração de todas as substâncias do vinho, incluindo o teor alcoólico, o que por sua vez, aumenta assim a formação de cristais (Zoecklein B., 1988).

A filtração prévia da amostra de vinho, vai induzir os resultados do teste em erro, visto que esta filtração vai remover também os núcleos de cristais, ou seja, removendo a 1ª etapa de formação de precipitados de bitartarato de potássio (Zoecklein B., 1988).

Este teste tem a vantagem que é simples de realizar e prático de se observar os resultados. Apenas requer, como equipamento, um congelador. Apresenta algumas desvantagens, como o facto de ser um teste preferencialmente qualitativo, visto que não dá ao utilizador uma indicação clara do grau de instabilidade do vinho (Ribéreau-Gayon *et al*, 1988). Outras desvantagens deste teste, são o longo tempo que demora a fornecer resultados sendo, por isso, impossível de auxiliar em tecnologias de estabilização que requeiram resultados rapidamente, como por exemplo, electrodialise.

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

3.2. Teste Baseado na Determinação da Condutividade Eléctrica

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

ao longo das varias medições (Zoecklein B., 1988). A leitura final de condutividade corresponde ao valor para um vinho estável.

Se as diferenças de condutividade entre a condutividade medida inicialmente e a ultima medição forem inferiores a 5%, então considera-se que o vinho está estável e não necessita de tratamento. Se, por outro lado, estes valores forem superiores a 5%, então o vinho é considerado instável e necessita de tratamento para diminuir a condutividade para valores abaixo dos 5%.

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

3.3. Temperatura de Saturação

Corresponde à mínima temperatura à qual o vinho se encontra saturado de bitartarato de potássio. Quando mais bitartarato de potássio é capaz de se dissolver a baixar temperaturas, menos supersaturado se encontra o vinho. É determinada comparando o aumento da condutividade da amostra de vinho quando sobe a temperatura, com o aumento de condutividade desse mesmo vinho ao qual os cristais de bitartarato de potássio foram adicionados (Cameira dos Santos, *et al*, 2002).

A amostra de vinho é arrefecida até 0°C, agitada e sujeita a aumentos de temperatura na ordem dos 0,5°C de cada vez, até atingir os 30°C.

O condutivimetro que está mergulhado na amostra, fornece leituras de condutividade a cada ponto de temperatura. De seguida, a essa mesma amostra é adicionado bitartarato de potássio, na dose de 4g/L e arrefecida até 0°C. Há, de novo, aumentos de temperatura de 0,5°C até se atingir os 30°C finais e é lida a condutividade nos mesmos pontos. A intercepção dos dois gráficos feitos a partir das condutividades medidas, dá a temperatura de saturação (Maujean *et al.*, 1986; Würdig *et al.*, 1982).

Visto que este método funciona com a solubilidade do sal de bitartarato de potássio, e esta ser um fenómeno rápido, espontâneo, repetitivo e não afectado por coloides protectores (Ribéreau-Gayon *et al*, 1988) considera-se tratar-se de um bom indicador em relação à estabilidade tartárica de um vinho.

3.3.1. Temperatura Crítica de Cristalização

Sendo que a temperatura de saturação, descrita anteriormente, é uma boa medida do estado de supersaturação de um vinho, é mais importante para um enólogo, saber a que temperatura há o risco de existir instabilidade tartárica.

Maujean *et al* (1985) propuseram um equação que relaciona as duas:

- $T_{ce} = T_{sat} - 15^{\circ}\text{C}$ (3.1)

Esta equação trazia o problema de ignorar o efeito dos coloides protectores só é valida para um vinho com teor alcoólico de 11% (v/v)

Para vinhos com teor alcoólico de 12,5% (v/v) ou para vinhos que vão sofrer uma segunda fermentação , a equação transforma-se em:

- $T_{ce} = T_{sat} - 12^{\circ}\text{C}$ (3.2)

(Ribéreau-Gayon *et al*, 1988)

Para os vinhos tintos, (Balat, *et al*) relacionaram os polifenóis totais com a sua influencia na temperatura critica de estabilidade e propuseram a seguinte equação

- $T_s < (10.81 + 0.297 \text{ IPT})^{\circ}\text{C}$, (3.3)

podendo ser considerado um vinho tinto como estável se a temperatura de saturação for menor ou igual a um IPT de 50, a 24°C (Flanzy C., *et al*, 1998).

3.4. Teste Mini-Contacto

Baseado na nucleação induzida do bitartarato de potássio, que é mais rápida que a nucleação primária espontânea.

Este teste requer uma adição de sais de bitartarato de potássio para induzir uma precipitação do bitartarato de potássio endógeno do vinho. A amostra de vinho tem de ser arrefecida até 0°C.

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

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

- Martin Vialatte (1984) → A amostra fica 10 minutos a 0°C e é-lhe adicionado 10g/L de bitartarato de potássio. É medida a condutividade inicial e ao longo do tempo, existindo um limite de 5% entre a condutividade final e inicial para o vinho ser considerado estável.
- Escudier *et al* (1993) → Uma amostra de vinho é filtrada e arrefecida a -4°C durante 4 horas com adição de 4g/L de bitartarato de potássio. É medida a condutividade ao longo das 4 horas e é extrapolada a condutividade em tempo infinito. Pela formula: Taxa critica = [(Ci(0) – Cf (infinito))/ Ci (0)] é determinado que se for inferior a 3% então, o vinho é considerado estavel.

Estes resultados são muito difíceis de avaliar, visto existirem muitos factores que condicionam o resultado final, tais como a granulometria dos cristais adicionados à amostra, a temperatura, o tempo que decorreu o teste e a velocidade de agitação (Abgueguen O., Boulton R., 1993).

3.5. Produto de Concentração

O produto de concentração mede a relação entre o ácido tartárico e os respectivos iões de potássio (Berg e Keefer, 1958). É expresso em moles/K⁺.

É necessário uma determinação prévia dos valores de álcool, pH, potássio e ácido tartárico. O valor do produto de concentração pode ser calculado a partir da formula:

- $CP = [K^+](mol/L) * (H_2T)(mol/L) * (\%HT^-)$ (3.4)

sendo que os valores de %HT⁻ são obtidos a partir de cálculos previamente efectuados por Berg e Keefer, 1958 para soluções de etanol e água. Pode-se concluir que é um teste seguro mas que necessita de bastante tempo para realizar.

XI. Material e Métodos

1. Material

1.1. Adega

O ensaio foi realizado na adega situada na sede da empresa *Bacalhôa Vinhos*, S.A. Está situada em Azeitão, no concelho de Setúbal. À adega estão associadas diversas quintas por toda a região de Setúbal, possuindo uma enorme variedade de castas. Produz-se, anualmente, cerca de 7 milhões de litros. Produzem-se vários tipos de vinhos, entre secos brancos, tintos e licorosos. Os analisados foram J.P. Tinto 2010, Serras de Azeitão Branco 2010, Quinta do Carmo Branco 2010 e Quinta da Bacalhôa Branco 2009.

São vinhos que primam sempre por um elevado patamar de qualidade, factor determinante no sucesso que a empresa tem vindo a demonstrar num mercado tão competitivo.

1.2. Vinhos

Durante o ensaio, foram analisados 5 vinhos, de modo a observar os diferentes efeitos que a electrodialise e as baixas temperaturas podem provocar ao vinho.

Para tal foram utilizados, entre os vinhos tintos, o JP do ano de 2010, composto por 70% Castelão, 20% Aragonez e 10% Syrah, vinificado por curtimenta com macerações curtas e fermentado a temperaturas controladas. Foram estudados dois lotes diferentes de JP Tinto 2010.

Para os vinhos brancos, foram analisados, Quinta do Carmo do ano 2010, composto por 75% Roupeiro, 15% Antão Vaz e 10% Arinto. Para este vinho, as uvas são vinificadas separadamente, realizando-se no final um blend. A fermentação dá-se a temperaturas baixas e controladas. Não estagia em madeira.

Foi analisado o vinho, Quinta da Bacalhôa, do ano 2009, com composição de 50% Semillion, 25% Alvarinho e 25% Sauvignon Blanc. Cada casta é vinificada separadamente, de acordo com a sua maturação óptima. O início de fermentação dá-se em cubas inox, sendo que posteriormente 35% do mosto da casta Semillion termina

a fermentação em barricas novas de carvalho francês. É depois, seguido um estágio de 6 meses com battonage 3 vezes por semana.

Foi também analisado, Serras de Azeitão do ano 2010, com uma composição de 65% Fernão Pires, 20% Moscatel, 15% Arinto. As três castas foram vinificadas separadamente e a baixas temperaturas de forma a obter um aroma mais característico das uvas utilizadas. Obtém-se assim um aroma mais intenso e frutado. Não estagia em madeira.

1.3. Aparelho Electrodiálise

Foi usado, para fins de estabilização tartárica do vinho, um aparelho de electrodiálise da marca *Eurodia Industrie, S.A.*, modelo SV10-25, idealizado para vinhos. Contém um empilhamento clássico com cerca de 150 células e membranas com área efectiva de 15m^2 , que trabalham a uma voltagem máxima de 1,5volts/célula. Apresenta dois tipos de membranas, um do tipo aniónica, sendo membranas AW, e outras do tipo cationica, CW, fabricadas por *Eurodia/Ameridia*. Tendo capacidade máxima para estabilizar vinho até 30 hL/h, o caudal de vinho tratado está dependente da quantidade de iões que é necessária retirar ao vinho e da quantidade de vinho existente no depósito pré-tratamento.

Esta instalação dispõe de três reservatórios, um para o vinho a tratar, outro para a solução salina que recebe o KHT e o terceiro para o vinho já tratado. Para cada tanque a instalação dispõe de uma bomba e um rotâmetro Possui um sistema automático que leva o vinho a passar pelo módulo de membranas até atingir a condutividade proposta, após o qual segue para uma cuba de vinho tratado, iniciando-se novamente o enchimento do reservatório com vinho a tratar.



Fig. 4 : Imagem da instalação de electrodiálise

2. Tratamentos Realizados aos Vinhos

2.1. Frio

Visto não ter sido possível realizar a estabilização por frio na *Bacalhôa Vinhos, S.A.*, foram retiradas amostras de 5 litros que foram colocadas numa câmara frigorífica de marca *Friarco*, a 4°C durante cerca de duas semanas, sem sementeira de cristais, de modo a simular, de maneira fiável, dentro do possível, as condições existentes numa adega.

Foi decidido este tempo para estabilizar o vinho porque, segundo Ribéreau-Gayon *et al* (1977), é necessário cerca de duas semanas para a estabilização tartárica completa de um vinho por temperaturas baixas, e cerca de 2 dias para estabilização da matéria corante.

2.2. Electrodiálise

Foram realizados tratamentos de electrodiálise em todos os vinhos estudados, sendo que as taxas de desionização foi obtida previamente com um teste DIT baseado num teste desenvolvido pela *INRA*.

Os vinhos foram tratados conforme os resultados obtidos por este teste, sendo que as taxas de desionização foram sempre superiores para os vinhos brancos que

para vinhos tintos, devido à maior quantidade de coloides protectores presentes, naturalmente, em vinhos tintos.

Para taxas de tratamento superiores, menor foi o caudal, mas sempre com a intenção de minimizar o tempo gasto em cada tratamento. Foram tratados lotes de 73,500 L para os vinhos JP Tinto 2010 e 28000 L, 17000 L e 29000 L para os vinhos Quinta do Carmo 2010, Quinta da Bacalhôa 2009 e Serras de Azeitão 2010 respectivamente.

Ajustam-se os rotâmeros para o caudal desejado e o vinho é retirado do depósito com a ajuda de uma bomba, passa pelas células compostas por membranas iónicas até que se obtenha o valor de condutividade predito no teste D.I.T. Neste momento, o este vinho é enviado para outra cuba, enquanto é bombeado de novo outra porção de vinho para a máquina de electrodialise. É um processo descontínuo até todo o vinho estar estabilizado.

3. Análises Físico-Químicas

As análises físico-químicas aos vinhos foram realizadas quer no laboratório certificado da empresa Bacalhôa Vinhos, S.A, quer no laboratório Ferreira Lapa, Departamento de Ciências e Engenharia de Biosistemas do Instituto Superior de Agronomia, da Universidade Técnica de Lisboa.

Foram realizadas análises aos parâmetros que se entendeu poderem ser alterados pela estabilização a frio ou por electrodialise. Foram realizadas duas repetições de todas as análises.

3.1. Determinação da Estabilidade Físico-Química

3.1.1. Teste Preliminar de Tratamento por Electrodialise

Antes de se tratar o vinho por electrodialise, é necessário conhecer a taxa de destronização a que se vai tratar o mesmo para que fique estável. Para tal, utilizou-se um método desenvolvido na *INRA*, denominado teste D.I.T. (Degrée d'Instabilité Tartrique) que consiste numa adaptação do teste de minicontacto de Biau e Slodlak, 1997. Tem como objectivo otimizar as condições para uma precipitação rápida dos cristais de bitartarato. Para tal, baixa-se a temperatura da amostra de vinho até -4°C , para vinhos secos, e após a adição de 4g/L de KHT é medida a condutividade, minuto

a minuto, ao longo das 4 horas de teste. Os resultados são extrapolados para um tempo infinito, sendo que a instabilidade é expressa pela percentagem de diminuição da condutividade obtida no teste. Este valor é, de seguida, utilizado para tratar o vinho. Este teste foi utilizado para todas as amostras de vinho que foram analisadas.

3.1.2. Teste de Colóides ou de 24h

No caso dos vinhos tintos, visto serem ricos em colóides, tal como a matéria corante, por vezes o teste D.I.T não é conclusivo, visto que os colóides envolvem os cristais impedindo-os de se agregar a novos cristais e deste modo crescer, provocando a sua precipitação.

Neste caso, realizou-se outro teste, também desenvolvido pela *INRA*, denominado teste dos colóides, ou teste das 24 horas. É um teste similar ao teste D.I.T mas que além de se realizar um teste D.I.T ao início, dá-se também uma agitação durante 16 horas e no final desse período realiza-se outro teste D.I.T mas sem adição de KHT. Os resultados são obtidos pela diferença de condutividade inicial subtraindo a condutividade final.

Visto que este teste é mais longo, há tempo suficiente para que, com o auxílio de agitação e das baixas temperaturas, a matéria coloidal precipite e se dê, posteriormente, uma aglomeração dos cristais de KHT. Estes cristais, conforme vão aumentando de tamanho, vão precipitar e vai portanto, existir uma diminuição da condutividade.

Apenas foi realizado este teste, quando se entendeu ser necessário uma confirmação do teste D.I.T. inicial.

3.1.3. Teste Final para Determinação de Estabilidade

No final de cada tratamento por electrodialise ao vinho, é necessário averiguar se o mesmo, se encontra, realmente estável. É necessário verificar se a aparelho de electrodialise tratou efectivamente o vinho, nos parâmetros necessários. Para tal, existe um teste desenvolvido pela *INRA*, que visa mostrar se o vinho se encontra realmente estável. É denominado ISTC50 (Índice de Stabilité Tartaric Critique). Dissolve-se 50g/hL de KHT numa amostra de vinho aquecida para causar alguma instabilidade tartárica. De seguida é arrefecida a -4°C . Para vinhos brancos e rosados a amostra fica 2 horas, com agitação, e para vinhos tintos fica 4 horas, com constantes

medições da condutividade. É, de seguida, calculado o tempo que leva até uma diminuição da condutividade, sendo que para se considerar o vinho estável tem de existir uma diminuição de 3 $\mu\text{s/cm}$ entre os 40 e 120 minutos para vinhos brancos e rosados, e 5 $\mu\text{s/cm}$ entre 40 e 240 minutos para vinhos tintos. Este teste foi realizado para todas as amostras de vinho analisadas.

3.1.4. Turbidez

A turbidez de um vinho deve-se à presença de partículas em suspensão. É um parâmetro importante no controlo de qualidade do mesmo, visto indicar-nos se um pode ter problemas microbiológicos, precipitação de matéria coloidal e de tartaratos ou casses metálicas. É também, importante para o cliente, não observar turvações na garrafa, especialmente em vinhos brancos.

O aparelho utilizado para medir a turbidez, por nefelometria, da marca *HANNA INSTRUMENTS*, modelo HI 83749. Foi medida a turbidez, com duas repetições, em todos os vinhos.

3.2. Análise Sumária

As análises correntes ao vinho, foram realizadas num auto-analisador, propriedade da Bacalhôa Vinhos, S.A. O modelo é *Bacchus II*, produzido por *Microdom*, composto por um FT-IR, um espectrofotómetro UV/Visível e um filtro colorimétrico. Os parâmetros analisados no *Bacchus II*, exceptuando a análise ao SO_2 , foram:

- Álcool (%/vol)
- pH;
- Acidez total (g/L ác. Tartárico);
- Acidez volátil (g/L ác. acético);
- Açúcares redutores (g/L);
- Ácido tartárico (g/L);
- Ácido málico (g/L);
- Ácido láctico (g/L);
- Massa volúmica (g/cm³);
- Extracto seco (g/L);

- Glicerol (g/L);
- SO₂ livre e total (mg/L) – Método de Rankine (Rankine, 1962)

3.3. Análise à Composição Mineral

A composição mineral foi analisada no laboratório Ferreira Lapa pelos seguintes métodos:

- Cinzas (g/L) -- Método gravimétrico (NP-2221)
- Alcalinidade das Cinzas (g/L) – Incineração e titulação (NP-2279)
- Catiões Totais (meq/L) – Ribereau Gayon *et al*, 1972)
- Potássio (g/L)– Método de Reichard

3.4. Análise à Composição Fenólica e Cor

No laboratório Ferreira Lapa, foram realizadas análises no espectrofotómetro, tendo em conta o método de Sommers para analisar parâmetros relacionados com a cor e composição em fenois.

Entre eles:

- **Cor** – soma das absorvâncias a 420 nm; 520 nm e 620 nm, referentes a 1 cm de percurso óptico. (OIV, 1990)
- **Tonalidade** – quociente entre a absorvância a 420 nm e a absorvância a 520 nm (Sudraud, 1958)
- **Antocianas Totais** – Descoloração pelo bissulfito de sódio. (Somers, 1971; Somers & Evans, 1977)
- **Antocianas Ionizadas** – Medição da variação da absorvância lida a 520 nm, decorrente da reacção de descoloração das antocianas pelo ião bissulfito ao pH do vinho (Somers & Evans, 1977)
- **Grau de Ionização das Antocianas** – Razão entre Antocianas Ionizadas e Antocianas Totais
- **Pigmentos Totais** – Absorvância a 520 nm após acidificação do vinho com HCl (Somers & Evans, 1977)
- **Pigmentos Poliméricos** – Absorvância lida a 520 nm na presença do bissulfito (Somers, 1971)

- **Índice de Polimerização dos Pigmentos** – Razão entre Pigmentos Poliméricos e Pigmentos Totais (Somers & Evans, 1977)
- **Fenois Totais** – Espectrofotometria por medição da absorção em UV 280 nm (Somers & Evans, 1977)

4. Análise Sensorial

Os vinhos foram sujeitos a uma análise sensorial que teve lugar numa sala de provas do Instituto Superior de Agronomia, no dia 20 de Julho 2011. Para a análise sensorial de todas as amostras de vinho tratadas quer por electrodiálise quer por frio, foi utilizado um painel com 9 elementos treinados.

Foi utilizada uma ficha de prova especificamente elaborada para este tipo de análise (Anexo 2 e 3).

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

De forma a caracterizar cada produto foi utilizada uma escala de 1 (Inexistente) a 6 (Muito Intenso). Para a apreciação global do vinho foi utilizada uma escala que varia entre 0 (Muito Fraco) até 20 (Muito Bom).

As amostras foram codificadas e apresentadas a cada membro do painel de forma aleatória.

XII. Resultados e Discussão

1. Parâmetros Físico-Químicos

Podemos observar nos gráficos seguintes os valores obtidos para a análise sumária a 3 vinhos brancos e 2 vinhos tintos.

1.1. Análise Sumária

1.1.1. Teor Alcoólico

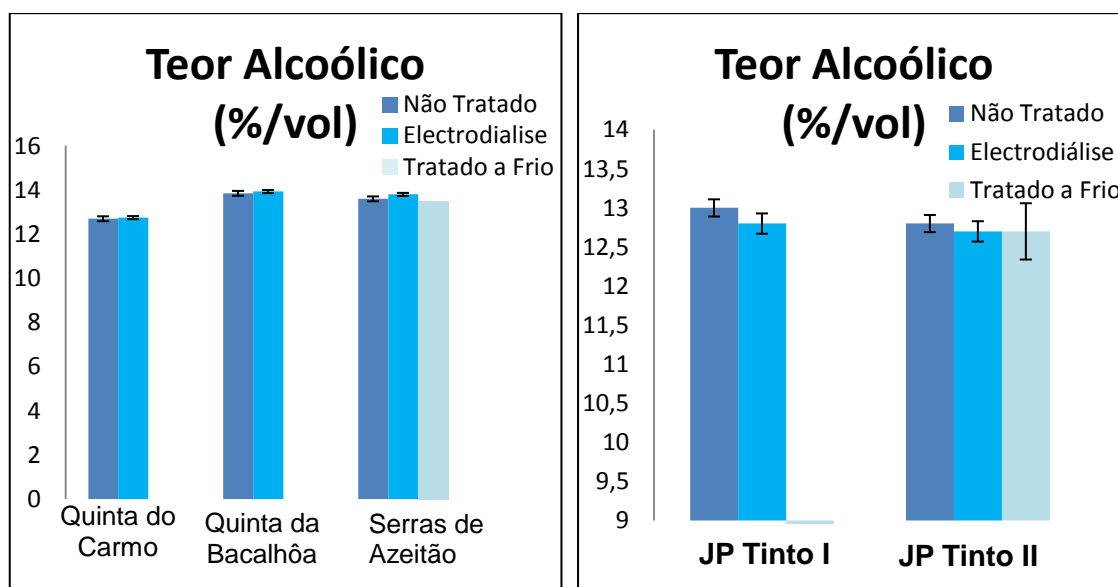


Fig. 5: Teor alcoólico obtido para vinhos brancos e tintos

A determinação do teor alcoólico de um vinho é fundamental, porque o álcool exerce influência nas características organolépticas, e tem um papel importante na conservação de um vinho.

Segundo J. Gómez Benítez *et al*, 2002, o tratamento aos vinhos por electrodiálise tem pouca ou nenhuma influencia no teor alcoólico, sendo isso que se verificou quer para o tratamento por electrodiálise, quer para o tratamento por frio nos vinhos em estudo.

1.1.2. pH

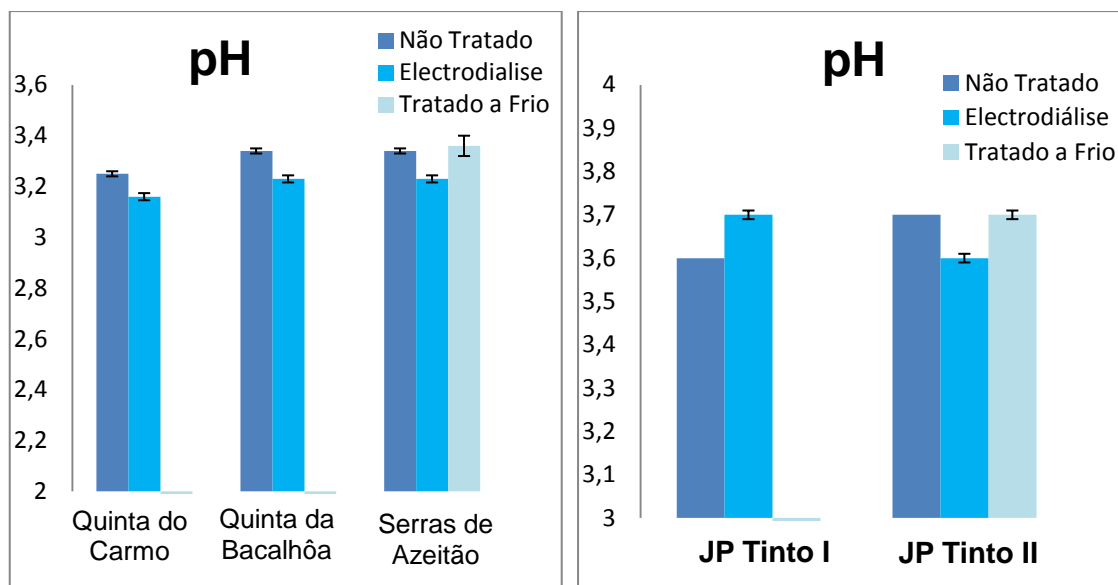


Fig. 6: Valores de pH em vinhos brancos e tintos

O pH é um dos parâmetros mais importantes na qualidade de um vinho, visto que tem influência na estabilidade microbiológica, físico-química e na solubilidade dos tartaratos (Ribéreau-Gayon *et al*, 1998).

No caso das amostras brancas e tintas tratadas por electrodiálise notou-se uma diminuição dos valores de pH. Estes resultados são corroborados pelos obtidos por J. Gómez Benítez *et al*, 2002, pelo que este ligeiro decréscimo pode ser explicado pelo facto das membranas de electrodiálise retirarem catiões e aniões conforme a sua susceptibilidade criando subidas e descidas abruptas no pH. Esta ligeira diminuição dos valores de pH pode ser explicada pelo facto de a extracção dos aniões ter sido mais lenta que dos catiões, visto que catiões como o potássio são mais facilmente removíveis. Para o tratamento por frio confirmando ao resultados obtidos por J. Gómez Benítez *et al*, 2003; Georgeta Enache *et al*, 2009, observou-se que os valores de pH se mantiveram praticamente inalterados.

1.1.3. Acidez Total

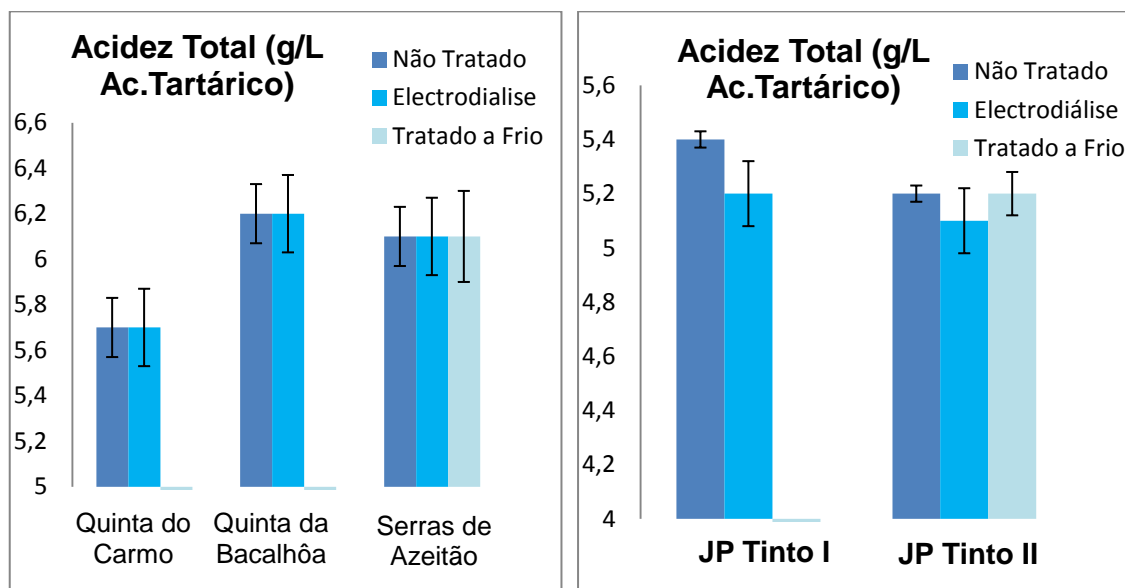


Fig. 7: Valores de Acidez Total obtidos em vinhos brancos e tintos

A acidez total é um parâmetro indicador da qualidade do vinho, visto transmitir ao consumidor uma sensação de frescura. Tem também um papel importante na estabilidade microbológica e na estabilidade da cor.

Não se observaram efeitos importantes do tratamento por electrodiálise na acidez total. Seria de esperar uma ligeira diminuição destes valores, visto que o principal ácido é o ácido tartárico, e este sofre ligeiras diminuições durante o processo de electrodiálise

No tratamento por electrodiálise, para taxas de tratamento superiores, principalmente em vinhos brancos, era de prever uma diminuição visível dos valores de acidez total.

Segundo J. Gómez Benítez *et al*, 2003, o tratamento por frio provoca uma diminuição da acidez total, não tendo sido observados nas análises efectuadas, quer para vinhos brancos quer para vinhos tintos.

1.1.4. Acidez Volátil

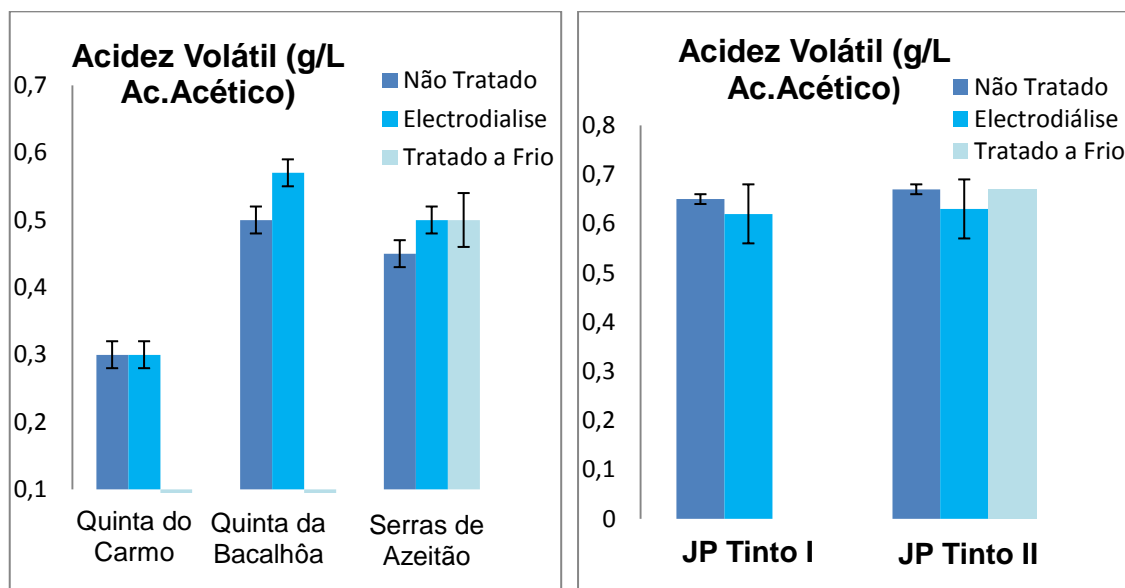


Fig. 8: Valores de Acidez Volátil observados em vinhos brancos e tintos

É um indicador importante de que um vinho pode estar alterado, sendo que é necessário acompanhar a sua evolução para determinar o estado sanitário do vinho.

Em relação aos valores obtidos, podemos observar que houve uma ligeira diminuição apenas para os vinhos tintos. De qualquer modo, não se pode considerar o tratamento por electrodiálise como uma arma para combater valores altos de acidez volátil. Para o tratamento por frio não se observaram quaisquer variações.

Visto que os valores são baixos e dentro dos limites legais, $\leq 1,1$ g expresso em ác. Acético/l para vinhos brancos/rosados e $\leq 1,2$ g ác. Acético/l para vinhos tintos, do ponto de vista organoléptico não existem quantidades suficientes de acetato de etilo e ácido acético para que sejam detectados pelo consumidor.

1.1.5. Massa Volúmica

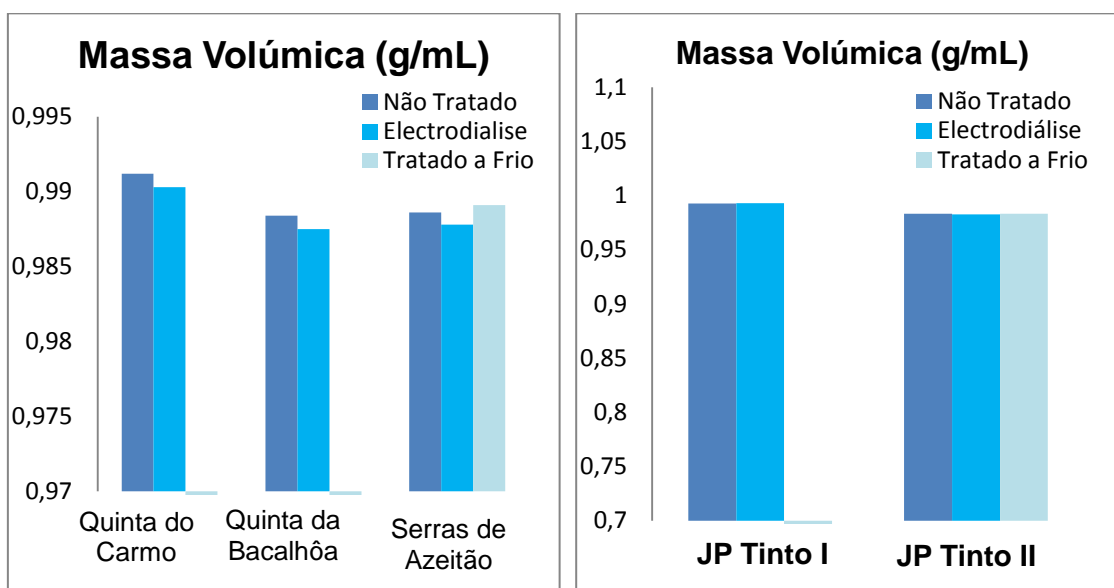


Fig. 9: Valores de Massa Volúmica

A massa volúmica é fundamental no cálculo dos valores de extracto seco e açúcares redutores.

Existiu uma ligeira diminuição nas amostras de vinho branco e tinto explicada, pelo facto de que também existiram ligeiras diminuições nos valores de açúcares redutores. Estes decréscimo quer para os vinhos sujeitos a tratamentos por electrodiálise quer para vinhos sujeitos a tratamento por frio não são significativos para afirmar que estes processos exercem influência neste parâmetro.

1.1.6. Dióxido de Enxofre (SO₂)

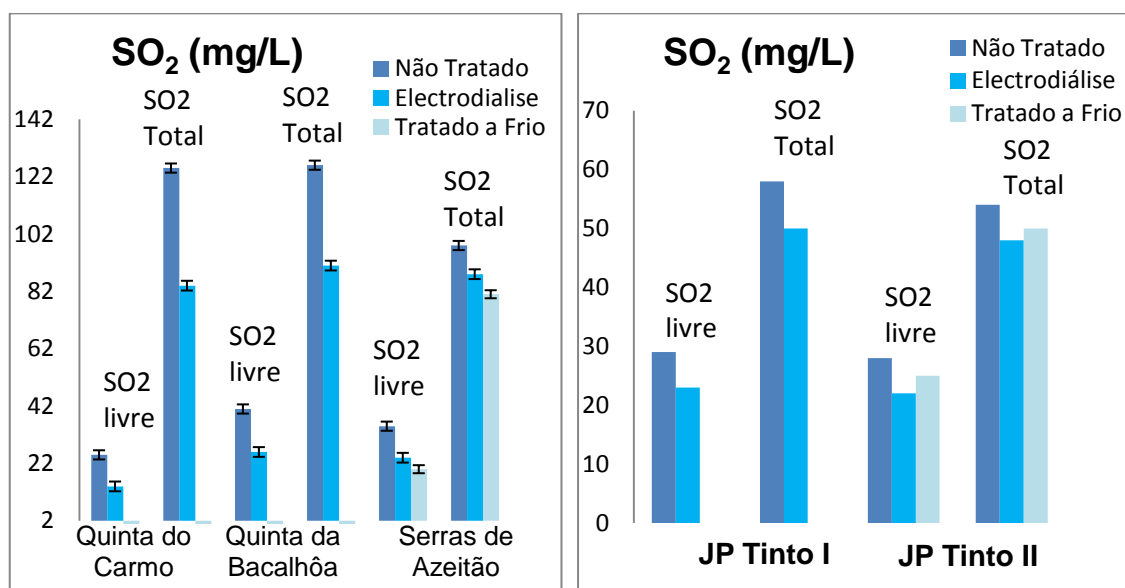


Fig. 10: Valores de Sulfuroso livre e total

O anidrido sulfuroso é fundamental para o enólogo, visto que possui diversas propriedades muito importantes na conservação de um vinho. Entre elas destaca-se a acção antioxidante, anti-séptica, auxílio na extracção dos componentes presentes nas películas das uvas e inibição da acção das enzimas oxidásicas.

Segundo o ensaio de Cameira dos Santos P., *et al*, 2000 a electrodiálise não provocou grande variação dos valores de anidrido sulfuroso livre e total, contudo nos ensaios executados foi verificado um decréscimo notório nos valores de SO₂. Tal é explicado pelo facto do anidrido sulfuroso se combinar em grande quantidade com o acetaldeído e em percentagens menores com o açúcares, antocianinas entre outros compostos, podendo deste modo, ficar uma parte retida nas membranas.

No caso do anidrido sulfuroso livre, apresenta-se essencialmente na forma de bissulfito HSO₃⁻, podendo, também, este anião ficar retido nas membranas aniónicas, apesar destas serem permeáveis essencialmente ao anião tartarato.

Pelo tratamento clássico, observam-se poucas diferenças, podendo ainda assim, os pequenos decréscimo, representar a fracção que estava ligada com antocianinas que precipitaram.

1.1.7. Açúcares Redutores

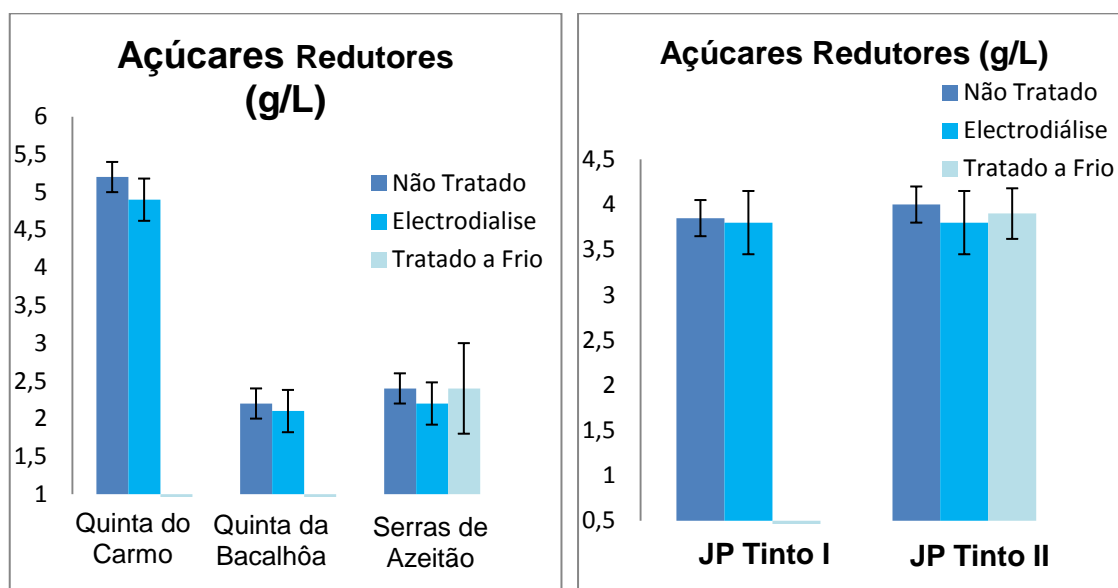


Fig. 11: Valores de Açúcares Redutores obtidos em vinhos brancos e tintos

Açúcares redutores são os açúcares que permanecem no vinho, no final da fermentação e que possuem função aldeídica e cetónica.

Com o tratamento por electrodiálise deu-se uma ligeira diminuição do teor de açúcares redutores presentes no vinho, apesar de se poder considerar que foram valores muito baixos para se tornarem relevantes e para ser nota de depreciação durante a análise sensorial. Isto é perfeitamente normal, visto que as membranas de electrodiálise são compostas por uma matriz densa, sendo permeáveis apenas a moléculas com carga eléctrica, impedindo assim a passagem de moléculas grande ou sem carga eléctrica.

Não existiram, também, variações de relevo para as amostras sujeitas a um tratamento por frio. Como seria esperado, este tipo de tratamento não provoca a precipitação dos açúcares.

1.1.8. Extracto Seco

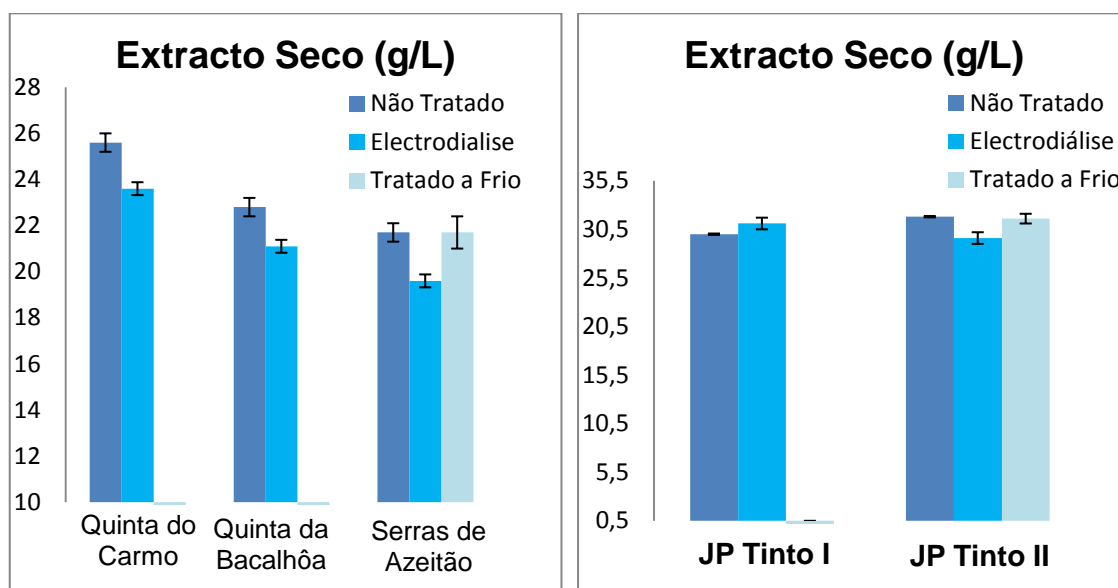


Fig. 12: Valores de Extracto Seco

Parâmetro importante para prevenir práticas fraudulentas no vinho, sendo importante para se saber a quantidade de substâncias não volilizáveis presentes no vinho. Entre os principais grupos que compõem o extracto seco, encontram-se os minerais, compostos fenólicos, açúcares, polissacarídeos, ácidos orgânicos e minerais. Do ponto de vista organoléptico o extracto seco está de certo modo, relacionado com o corpo e estrutura de um vinho.

Visto que as membranas de electrodiálise são matrizes densas, não permeáveis a substâncias sem carga eléctrica, não seria expectável uma grande diminuição dos valores de extracto seco para os vinhos em estudo. A pequena diminuição observada está relacionada com a diminuição do teor em ácidos orgânicos, em especial do ácido tartárico.

O tratamento tradicional por frio não provocou efeitos no teor de extracto seco.

1.1.9. Glicerol

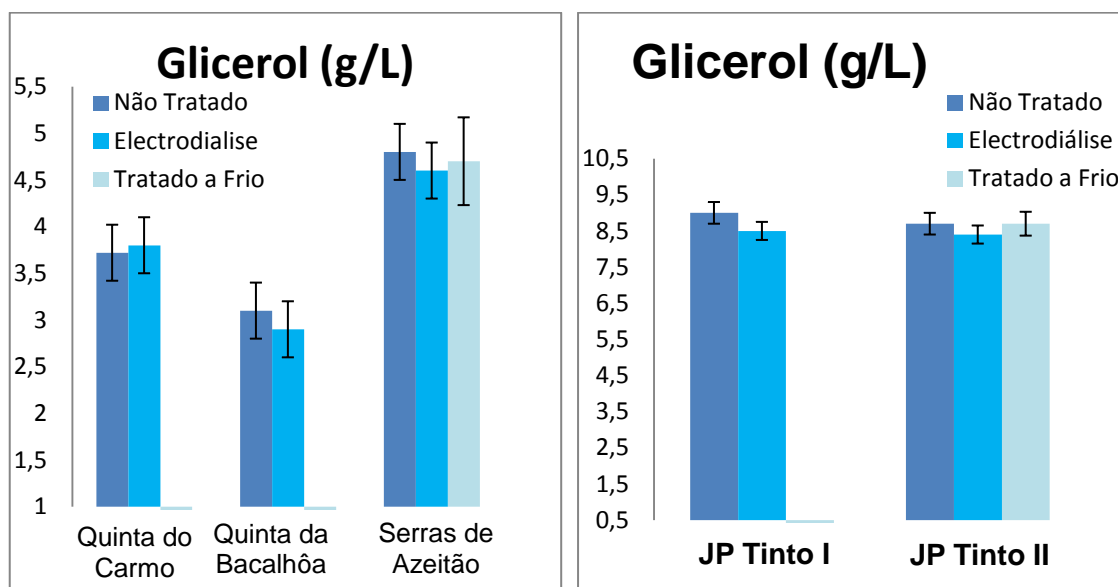


Fig. 13: Valores de Glicerol

Triacool formado durante a fermentação e que tende a provocar no vinho um efeito oleoso, ou quando em quantidades superior alguma doçura, contribuindo assim para um bom paladar do vinho. A sua quantidade corresponde, normalmente, a 1/5 da quantidade de etanol produzida durante a fermentação.

Tal como para o teor alcoólico de todas as amostras analisadas, como seria esperado visto que se trata de um triacool sem carga eléctrica, não se detectaram diferenças importantes quer para o tratamento por electrodiálise quer para o tratamento por frio.

1.2. Composição Mineral

1.2.1. Cinzas

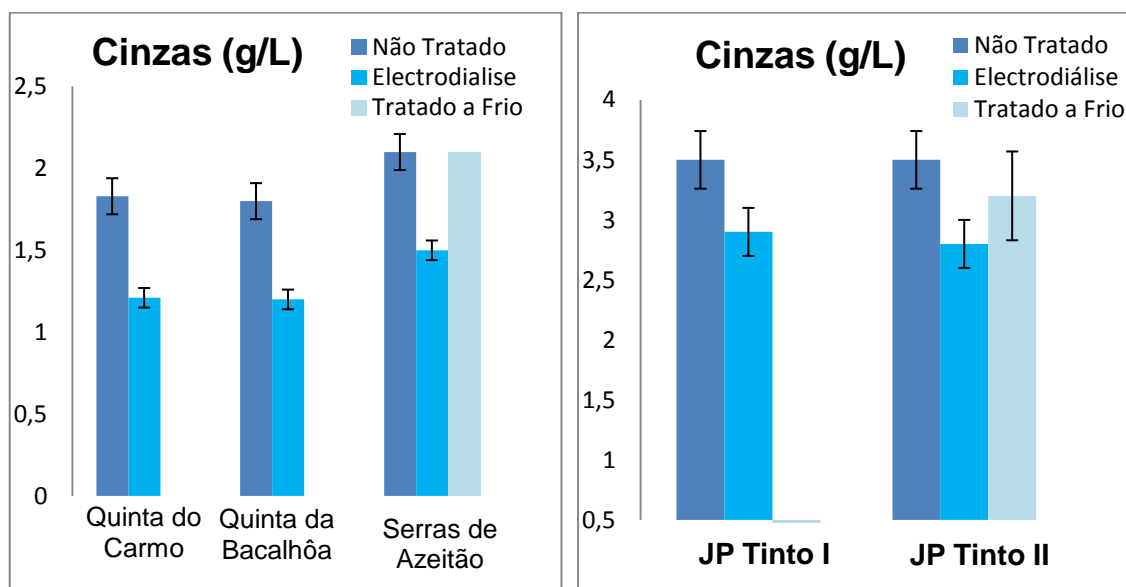


Fig. 14: Valores do teor em cinzas

O conhecimento, para o enólogo, do teor de um vinho em cinzas, é importante para o controlo da quantidade de sais minerais existentes no vinho. Sendo as cinzas, os produtos resultantes da incineração do vinho, de forma a obter a totalidade dos seus cationes, exceptuando o ião amónio, seria de esperar uma influência do tratamento por electrodiálise no teor final de cinzas. Tal como para Cameira dos Santos P., *et al*, 2000, observaram-se maiores diminuições no teor de cinzas para os vinhos tratados por electrodiálise em comparação com os vinhos tratados por frio.

No caso dos vinhos tinto tratados, verifica-se uma maior influência no tratamento por electrodiálise. A influencia exercida pelo tratamento por frio em todos os parâmetros analisados da composição mineral do vinho foi muito pequena, o que se deve ao facto de no tratamento por frio, se formarem principalmente cristais de hidrogenotartarato de potássio e em menor quantidade de tartarato neutro de cálcio fazendo, deste modo, com que a diminuição seja fundamentalmente no teor de potássio no vinho.

No caso da electrodiálise, verificou-se que nos vinhos brancos, tal como seria esperado, houve uma diminuição no teor de cinzas, na alcalinidade das mesmas e nos cationes totais, visto que as membranas, apesar de preferencialmente permeáveis ao K^+ retiram outros cationes.

1.2.2. Alcalinidade das Cinzas

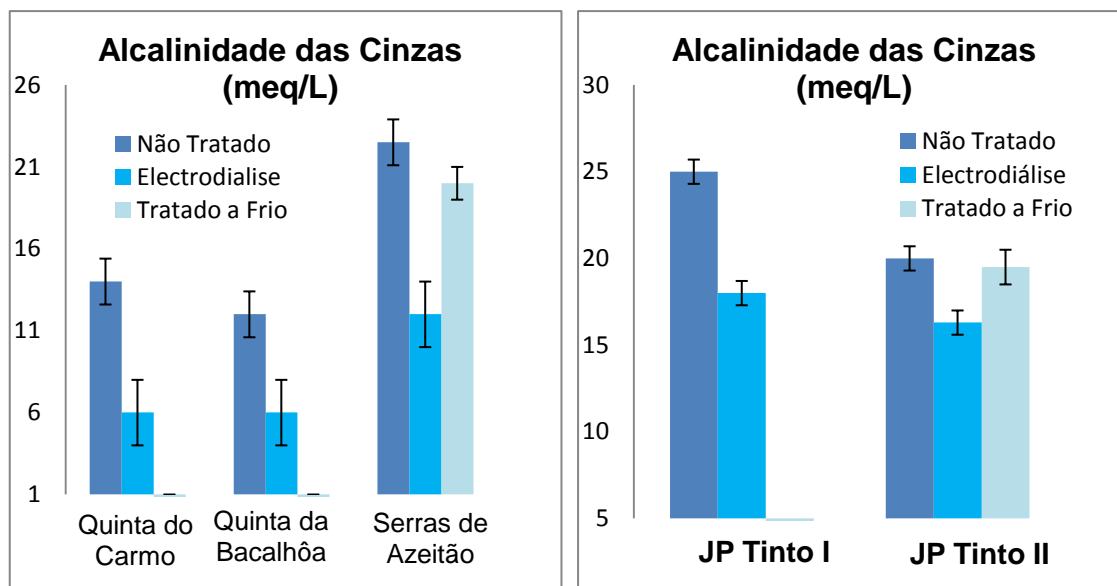


Fig. 15: Valores da alcalinidade das cinzas

Este parâmetro permite conhecer a quantidade de ácidos orgânicos presentes no vinho na forma de sais (Curvelo-Garcia, 2005), que na incineração são convertidos nos respectivos carbonatos.

Deste modo, e à medida que se vai retirando do vinho o bitartarato de potássio, vai diminuindo também a alcalinidade das cinzas. Os resultados encontram-se dentro do esperado para os vinhos brancos e para os vinhos tintos.

No caso do tratamento por frio, a diminuição da alcalinidade das cinzas, foi menor do que para o tratamento por electrodiálise, podendo dever-se ao facto do vinho não ter estado tempo suficiente para que todos os cristais de bitartarato de potássio precipitassem. De qualquer modo, é expectável que os resultados para o tratamento por electrodiálise mostrassem uma diminuição superior do valor de alcalinidade das cinzas visto que se retira, além do ião de hidrogenotartarato, os iões de malato que passam pelas membranas.

1.2.3. Catiões Totais

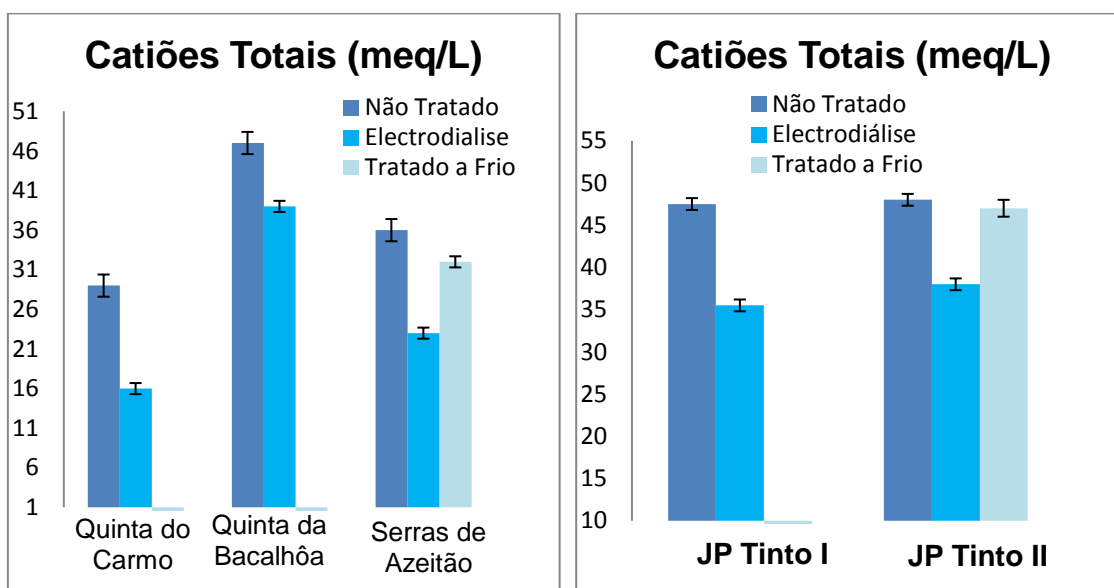


Fig. 16: Valores obtidos para catiões totais

A determinação dos catiões totais de um vinho, é um parâmetro muito importante porque mostra entre outros, a quantidade de catiões metálicos presentes. Os catiões podem causar turvações ou precipitados na garrafa.

Os resultados vão de encontro aos de Cameira dos Santos P., *et al*, 2000; Riponi *et al*, 1992, visto que observou-se uma diminuição mais acentuada do valor dos catiões totais para os vinhos tratados por electrodiálise por comparação com os vinhos tratados por frio. Isto deve-se a que, por electrodiálise, retira-se não só o cation potássio, para o qual as membranas são mais susceptíveis, mas também se retiram outros catiões. No tratamento por frio, dá-se, apenas, a formação de cristais de hidrogenotartarato de potássio que futuramente precipitam, retirando assim apenas potássio. Não há influência noutros catiões.

1.2.4. Potássio

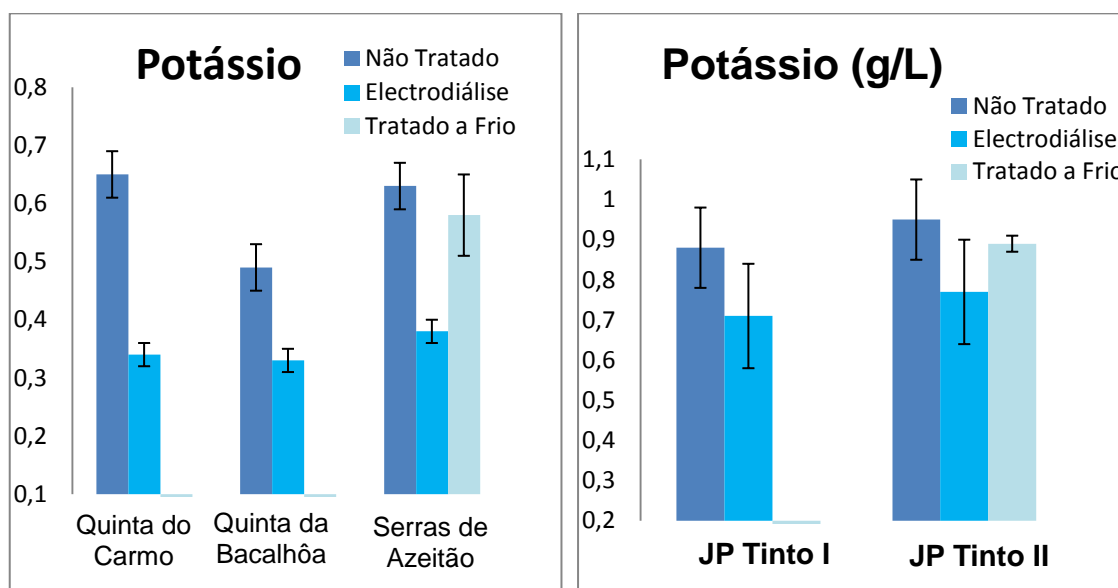


Fig. 17: Valores obtidos para o potássio em vinhos brancos e tintos

O potássio é o catião predominante em vinhos, com quantidades a variar entre 0,5 e 2,0 g/L. Existe em maior quantidade em vinhos tintos do que vinhos brancos, dado que os vinhos tintos contêm polifenóis que dificultam a precipitação do hidrogenotartarato de potássio. Pode apresentar um risco de turvação em garrafa, se não for monitorizado e estabilizado.

Os resultados observados confirmam os resultados obtidos por Gonçalves F., 2002, visto que se observa uma diminuição mais acentuada do teor de K^+ para vinhos sujeitos a tratamento por electrodiálise do que pelo tratamento tradicional. Apesar disso, observaram-se diminuições importantes em todos os vinhos para ambos os tratamentos que demonstra a eficácia que ambos possuem na precipitação do hidrogenotartarato de potássio.

1.3. Ácidos Orgânicos

1.3.1. Ácido Tartárico, Ácido Málico e Ácido Láctico

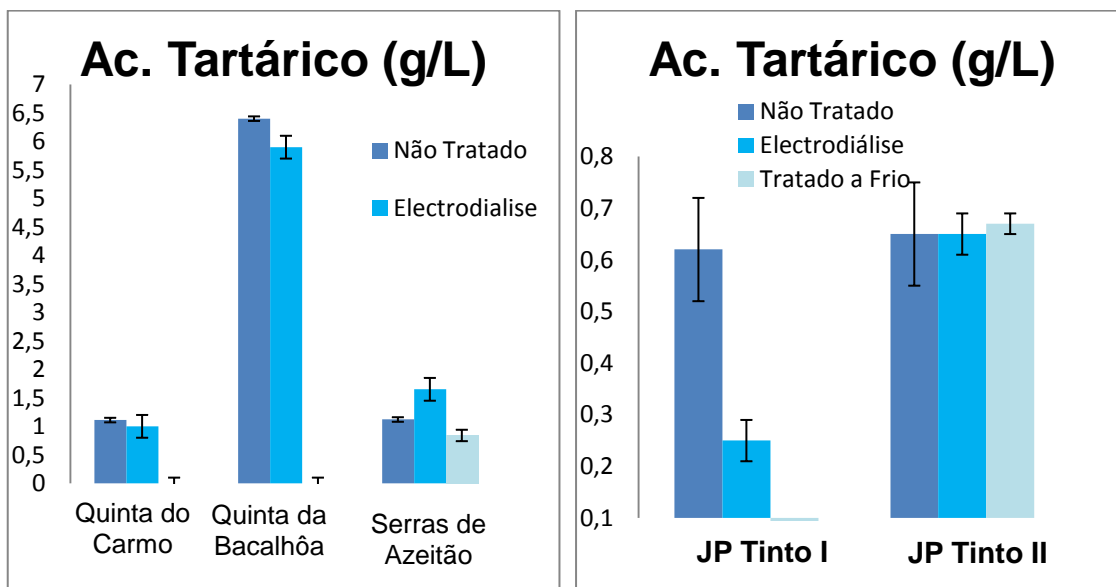


Fig. 18: Valores de ácido tartárico presente em vinhos brancos e tintos

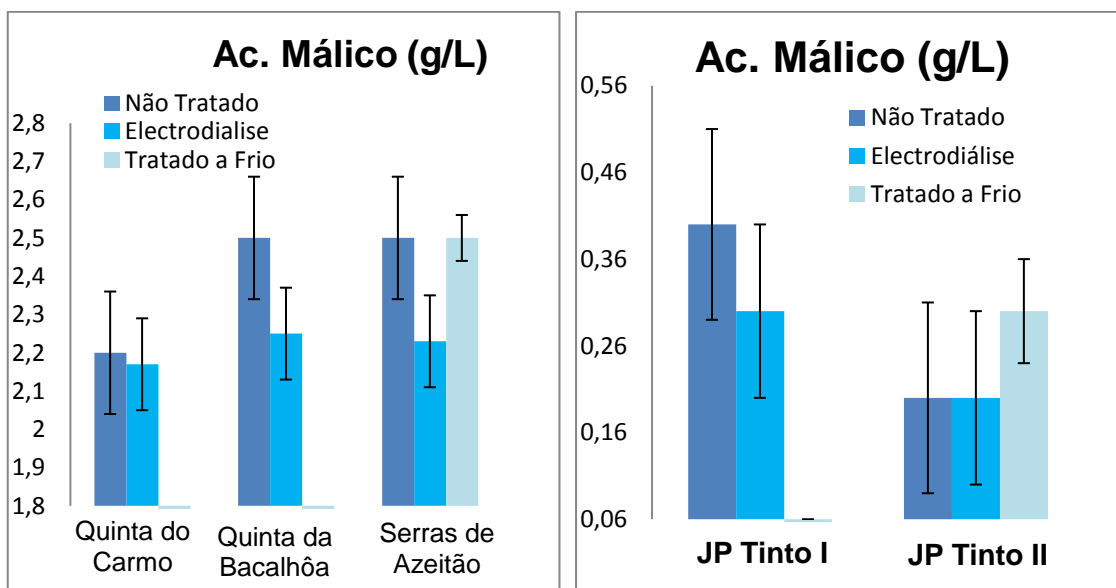


Fig. 19: Valores de ácido málico presente em vinhos brancos e tintos

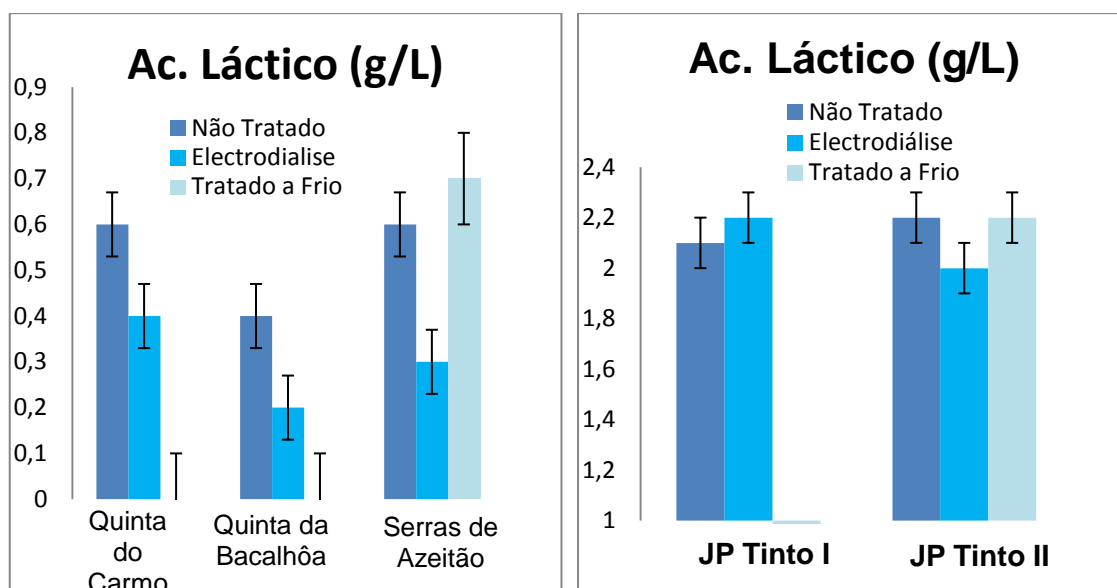


Fig. 20 :Valores de ácido láctico presente em vinhos brancos e tintos

O ácido tartárico é o ácido específico da uva, sendo considerado o ácido mais importante em vinhos, visto que tem grande influência nas características organolépticas, além da sua contribuição para a defesa a ataque microbianos.

Conforme o teor alcoólico e as temperaturas a que o vinho está sujeito, este ácido pode precipitar na garrafa, dando um sinal negativo para o consumidor.

O ácido málico é também um ácido de grande importância, sendo muito encontrado nas uvas. Durante a fermentação maloláctica dá-se a transformação deste ácido em láctico e CO₂, diminuindo a acidez do vinho, visto que o ácido málico é mais forte que o láctico. Confere ao vinho um toque mais macio. É portanto, importante para o enólogo, a sua determinação.

Os resultados obtidos estão de acordo com os obtidos por J. Gomez Benítez *et al*, 2002 e Cameira dos Santos, *et al*, 2000, onde há uma diminuição do teor em tartarato, visto ser o anião em maior abundância no vinho e com especificidade para as membranas de electrodiálise. Excepção para o caso da amostra de JP Tinto II, podendo ter existido algum problema analítico com a amostra de vinho não tratado.

Nos vinhos tintos o ácido málico, visto já se ter dado a fermentação maloláctica, tinha um teor baixo, observando-se, assim, pequenas diminuições. Os resultados obtidos para o vinho JP Tinto II mostram um aumento no teor de ácido málico, podendo tratar-se de um erro.

No caso dos vinhos brancos onde a quantidade de ácido málico era superior, pode-se observar, para o tratamento por electrodiálise, que a menor remoção do ião tartarato foi compensada pelo aumento da remoção do ião malato. Esta espécie iónica

é semelhante ao hidrogenotartarato e pode passar uma pequena quantidade pelas membranas (Cameira dos Santos P., *et al*, 2000)

O tratamento pelo frio, como seria esperado, exerce apenas influência nos iões de tartarato, visto que durante o tempo a que o vinho está sujeito a baixas temperaturas apenas se formam cristais de KHT.

1.4. Composição Fenólica e Cor

1.4.1. Antocianas Coradas, Totais e seu Grau de Ionização

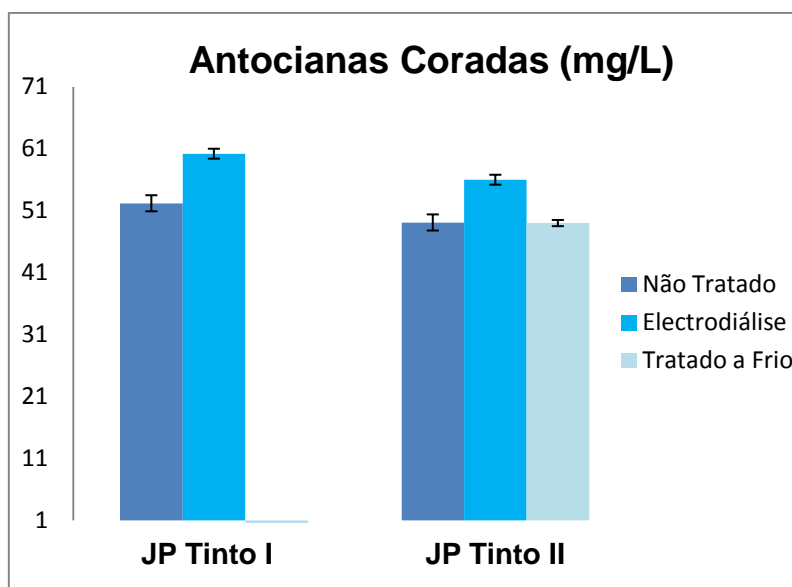


Fig. 21: Valores de antocianas coradas

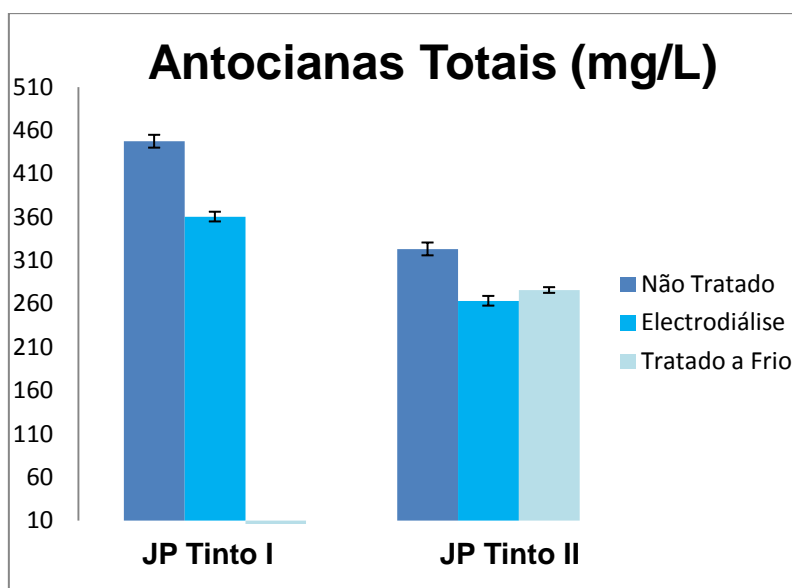


Fig. 22: Valores de antocianas totais

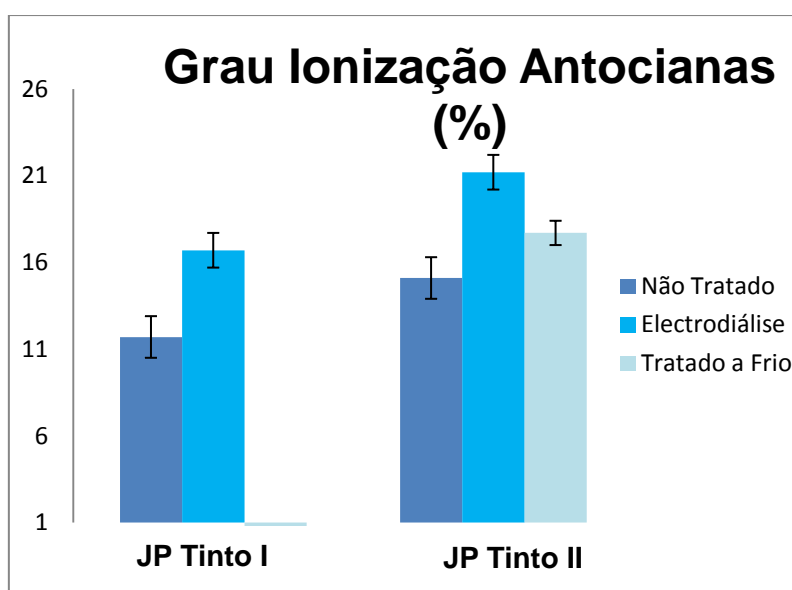


Fig. 23: Valores de grau de ionização das antocianas

As antocianas são uma parte muito importante do grupo dos flavonoides. As antocianas presentes no género *Vitis* são a 3-glucósidos da cianidina, delphinidina, peonidina, petunidina e malvidina, e os respectivos derivados acetilados. Foram também encontrados na uva e vinha derivados acilados com o ácido cafeico em pequenas quantidades. (Cabrita M.J., *et al*, 2003) A sua cor varia de rosa a azul e varia conforme as estruturas químicas, ligações existentes e condições do meio.

Os resultados obtidos para as antocianas totais dos vinhos tintos mostram uma diminuição do valor deste parâmetro, sendo que para Riponi, C., *et al*, 1992, o maior

decréscimo deu-se para o tratamento por frio por comparação com o tratamento por electrodiálise, em oposição aos resultados obtidos neste ensaio.

A matéria corante precipita por influencia da temperatura (Cana S., *et al*, 2000), sendo que também precipita conforme se dá a precipitação tartárica e consequente arrastamento, visto que constitui uma fracção dos precipitados tartáricos.

Os valores das antocianas coradas subiram, visto que o pH se manteve constante e houve uma diminuição dos valores de anidrido sulfuroso o que provocou a libertação das antocianas que lhe estavam ligadas.

1.4.2. Pigmentos Poliméricos, Totais e Índice Polimerização

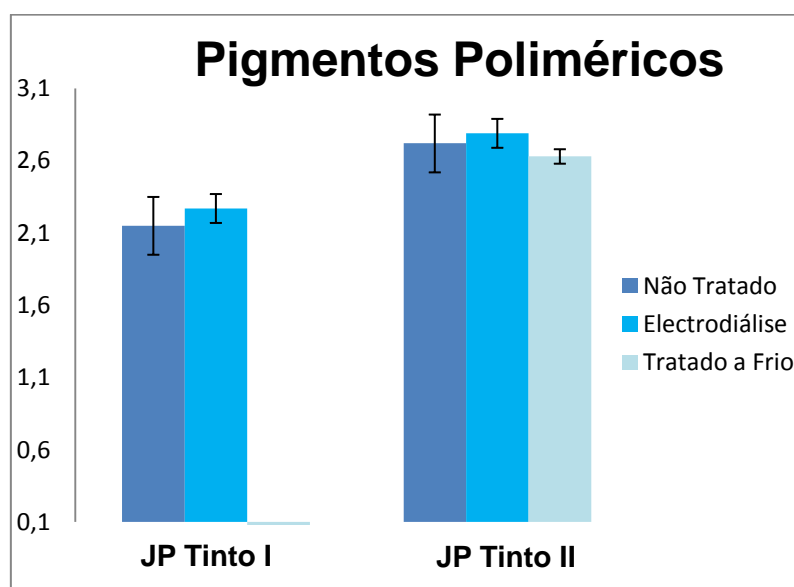


Fig. 24: Valores de pigmentos poliméricos

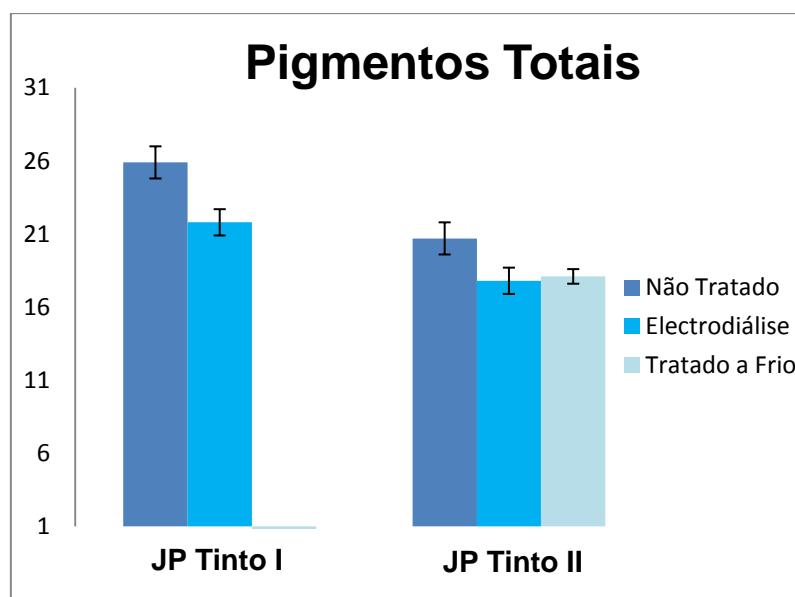


Fig. 25: Valores de pigmentos totais

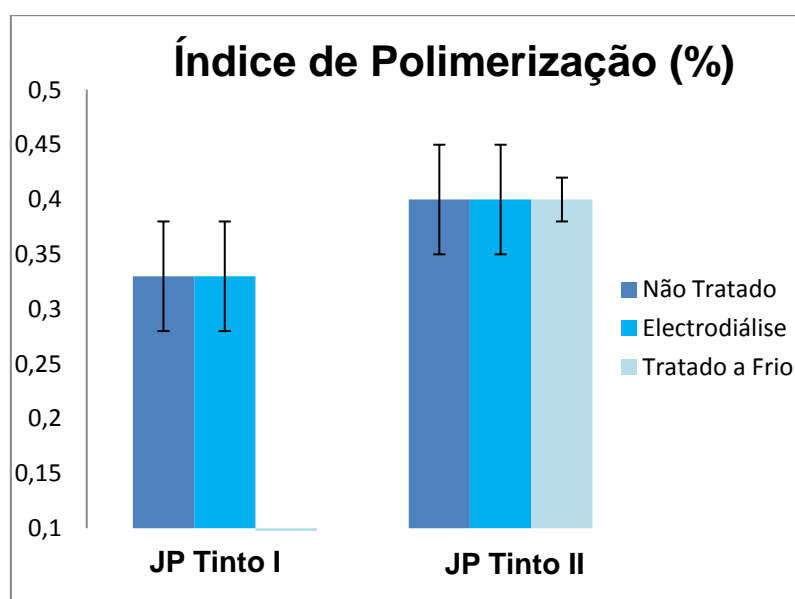


Fig. 26: Valores de índice de polimerização

Os pigmentos poliméricos formam-se a partir da reacção de condensação das antocianinas com as proantocianidinas (Jurd, 1965,1967) podendo-se também formar através de pontes de acetaldéido (Timberlake e Bridle, 1976a). Têm um papel importante na cor do vinho, visto que à medida que este vai envelhecendo a sua cor passa de vermelho para acastanhado, que corresponde a um aumento dos pigmentos poliméricos e diminuição do teor em antocianinas monoméricas (Somers, 1971).

No caso dos pigmentos poliméricos houve um ligeiro aumento para o tratamento por electrodiálise, mas não se observaram diferenças relevantes para o tratamento pelo frio.

O teor de pigmentos totais diminuiu para ambos os tratamentos, visto que estes pigmentos se podem adsorver as paredes do hidrogenotartarato de potássio, quando se dá a precipitação do mesmo, pode ocorrer um fenómeno de arrastamento destes pigmentos (Canas S., *et al*, 2000), explicando assim a diminuição no seus valores.

1.4.3. Intensidade, Tonalidade e Fenóis Totais

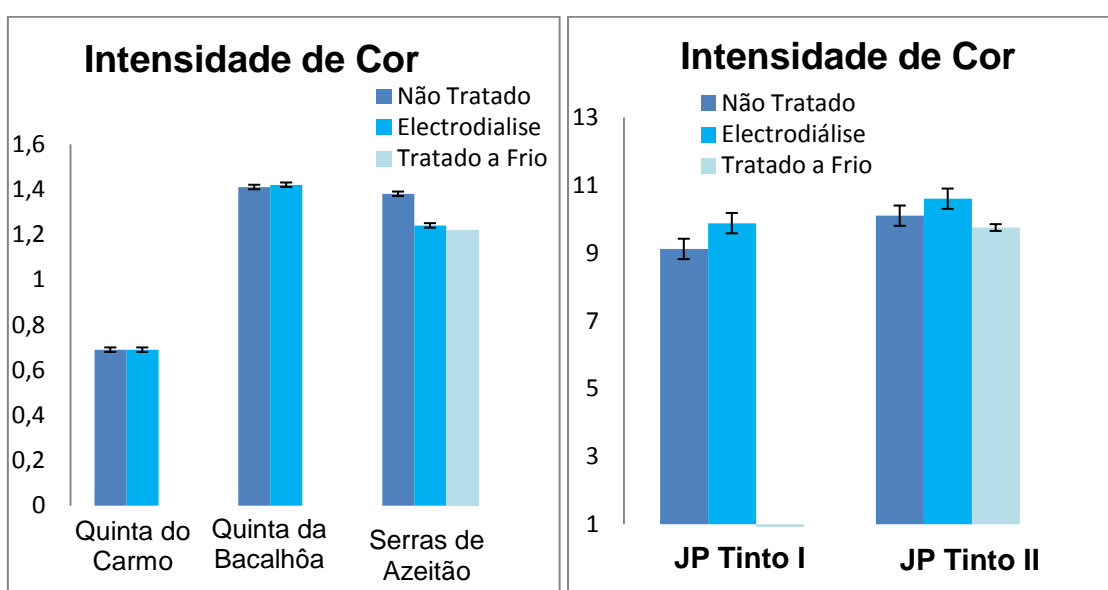


Fig. 27: Valores obtidos para a cor de vinhos brancos e tintos

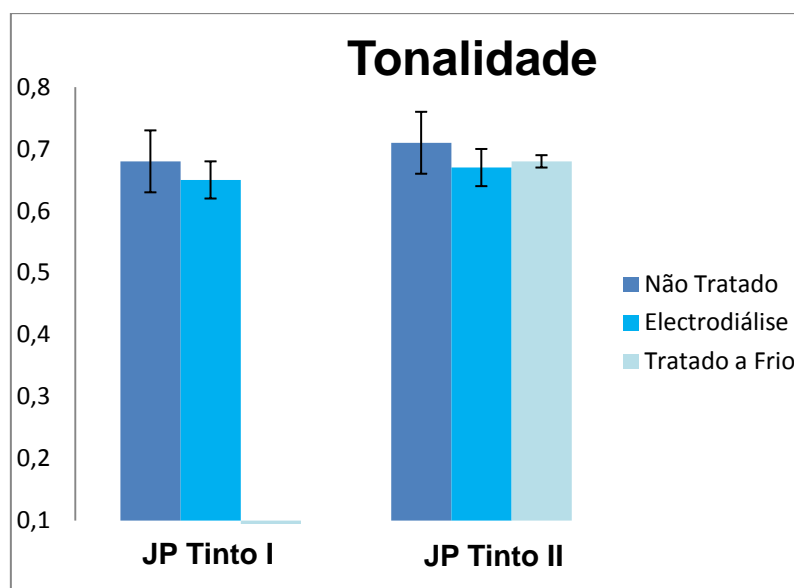


Fig. 28: Valores de tonalidade para vinhos tintos

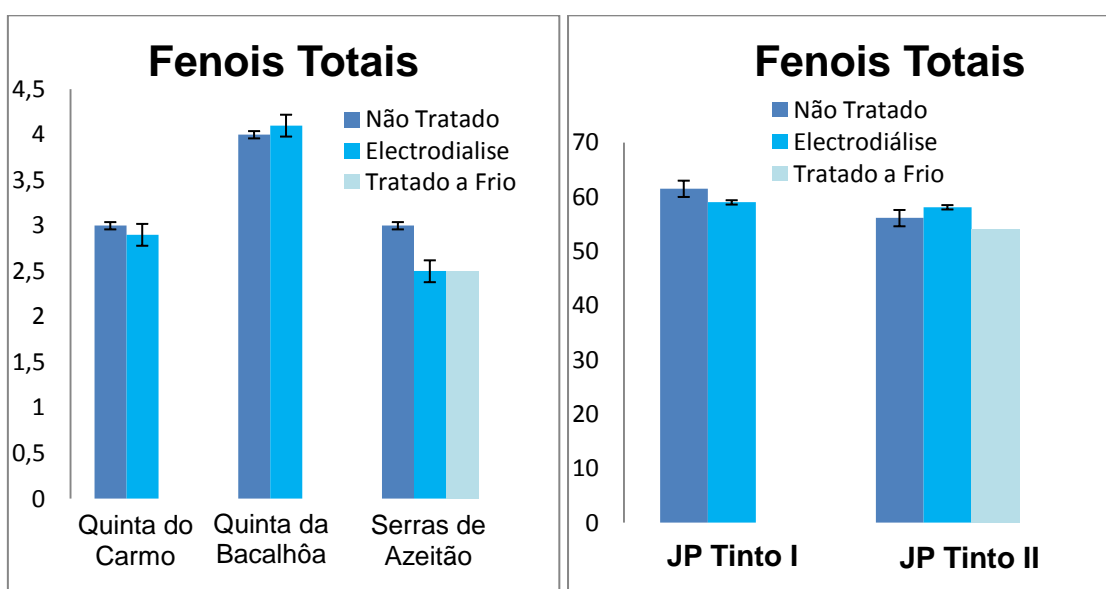


Fig. 29: Valores de fenois totais

A cor de um vinho é um parâmetro muito importante, especialmente em vinhos tintos, visto que é um parâmetro de qualidade. Está relacionada com os compostos fenólicos existentes nos vinho, podendo variar conforme a casta e as técnicas de vinificação. A cor é nos fornecida, segundo Glories, 1984, pela medição das absorvâncias a 420, 520 e 620nm, sendo que a tonalidade, definida por Sudraud em 1958, indica a relação entre as absorvâncias a 420 e 520 nm, ou seja tons vermelhos e amarelos.

Os compostos fenólicos, de um vinho, têm um papel muito importante nos vinhos, porque são responsáveis pela cor, adstringência e corpo (Cabrita M.J., *et al*, 2003).

Segundo observou J. Gómez Benítez *et al*, 2002, não se encontram variações importantes de cor para vinhos brancos e tintos tratados por electrodialise. Tal não é corroborado pelos resultados obtidos, visto que nos vinhos tintos se observou um ligeiro aumento da intensidade corante devido ao aumento observado no teor de antocianas coradas.

Para tratamentos por frio, como seria de esperar não se encontraram diferenças importantes, apesar de uma ligeira diminuição que pode ter significado alguma precipitação de compostos fenólicos presentes no vinho.

Tal como referido para as antocianas e os pigmentos totais, a diminuição dos valores de fenois totais está relacionado com as ligações que as superfícies, com carga positiva dos cristais de hidrogenotartarato de potássio, criam com os fenois de carga negativa. Deste modo uma pequena quantidade de fenois é também eliminada, quer por electrodialise quer por frio, visto está ligada aos cristais de KHT.

1.5. Estabilidade Tartárica

Tabela 1: Estabilidade tartárica dos vinhos brancos

	Quinta do Carmo 2010		Quinta da Bacalhôa 2009		Serras de Azeitão 2010		
	Não Tratado	Electrodialise	Não Tratado	Electrodialise	Não Tratado	Electrodialise	Tratado a Frio
Condutividade ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	1469	579	1416	529	1528	563	580
D.I.T.	---	21,4	---	21,5	---	23.5	---
% Tratamento	---	27	---	25	---	25	---
ISTC50	n/d	Estável	n/d	Estável	n/d	Estável	
Deposito (Freezer Test)*	++	+	++	+	++	+-	+

Tabela 2: Estabilidade tartárica dos vinhos tintos

	JP Tinto I 2010		JP Tinto II 2010		
	Não Tratado	Electrodiálise	Não Tratado	Electrodiálise	Tratado a Frio
Condutividade ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	2015	913	1998	890	1040
D.I.T.	---	8,2	---	8,5	---
% Tratamento	---	13	---	14	
Teste 24horas	---	6,3	---	5,3	---
ISTC50	n/d	Estável	n/d	Estável	Instável
Deposito (Freezer Test)*	++	+	++	+	+

- *- ++ - apresenta muito depósito
 - + - apresenta pouco depósito
 - +- - apresenta depósito ínfimo e difícil de observar

A estabilidade tartárica tem grande importância num vinho, pois à vista do consumidor, um vinho que contenha depósitos é um vinho de fraca qualidade. É relevante para o produtor que um vinho se encontre estável no momento do engarrafamento.

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

Os vinhos sujeitos a um tratamento por electrodiálise, foram todos tratados com taxas de tratamento cerca de 5% acima do valor proposto pelo teste preliminar D.I.T., sendo esta uma decisão da empresa de modo a ter alguma segurança nos resultados obtidos.

No caso dos vinhos tintos, visto apresentarem um grande número de coloides protectores que impedem a precipitação tartárica, realizou-se, além do teste D.I.T. o teste dos coloides ou teste das 24 horas de modo a obter, com maior precisão, a taxa de tratamento necessária para impedir precipitações futuras em garrafa. A importância deste teste prende-se com o facto de os coloides, como os compostos fenólicos, criarem ligações, apenas que parciais com o anião tartarato influenciando a sua precipitação (Gaillard *et al.*, 1990; Vernhet *et al.*, 1999), pois estando ligados atrasam o seu crescimento. Pelos resultados obtidos observa-se que a taxa necessária é inferior à taxa obtida no teste D.I.T., em cerca de 2%, visto que os coloides ligados ao hidrogenotartarato de potássio impediram o crescimento de parte dos cristais e a sua futura precipitação.

Para comprovar que o tratamento retirou a quantidade necessária de iões para que não hajam precipitações futuras na garrafa, realizou-se um teste ISTC50 que indicou que apenas o tratamento por frio ainda apresentava alguma instabilidade. Isto pode ter acontecido porque o vinho não ficou o tempo necessário para que à temperatura do ensaio, todo o hidrogenotartarato de potássio precipitasse.

O teste do congelador, ou *freezer test* foi realizado no sentido de comprovar se os resultados obtidos no teste ISTC50 foram fiáveis. Os resultados do teste do congelador mostraram que em todas as amostras houve formação de um depósito, mas o depósito era menor para as amostras sujeitas a tratamento por electrodialise comparativamente às amostras sujeitas a tratamento clássico por frio.

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

1.6. Turvação

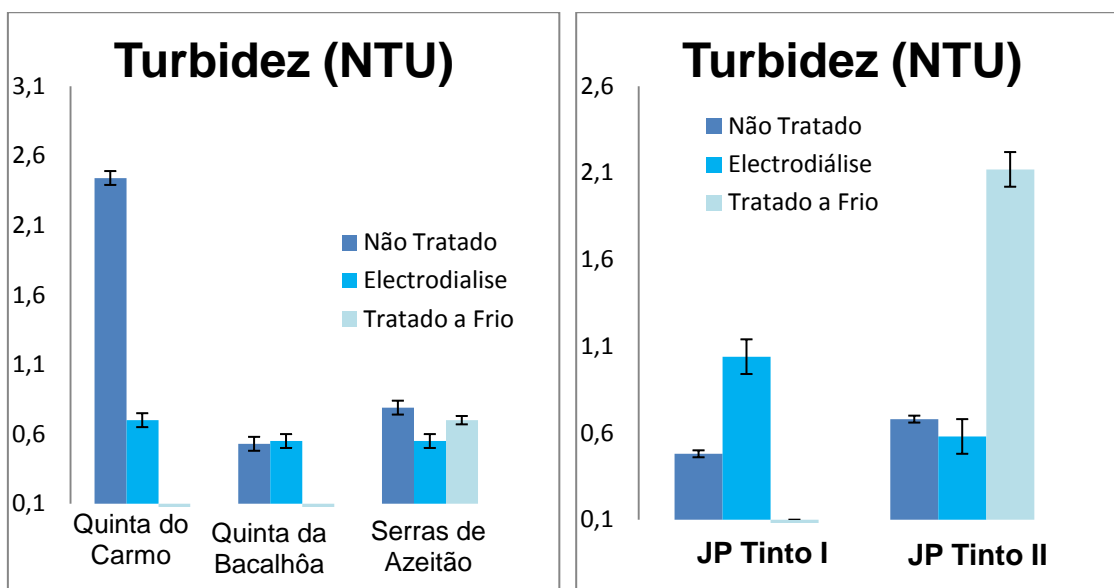


Fig. 30: Turvação observada em vinhos brancos e tintos

É um parâmetro muito importante na análise de um vinho porque, os vinhos devem apresentar-se límpidos ao consumidor desde o momento que compra o vinho, durando até ao seu consumo. É medida em NTU através de um nefelómetro. Considera-se que o vinho se encontra estável quando a sua turbidez é baixa e não há tendência para existirem precipitações futuras.

O facto de a turbidez se ter mantido abaixo de níveis que sejam perceptíveis ao olho humano indica-nos que todos os tratamentos tiveram pouca influencia neste parâmetro, sendo que o vinho já se apresentava límpido antes de qualquer tratamento.

No caso do vinho JP Tinto II, deu-se um aumento de turbidez pelo tratamento a frio, que pode ser explicado pelo facto de existirem precipitações provocadas pelas baixas temperaturas

2. Análise Sensorial

Nas tabelas seguintes são apresentadas as médias dos atributos analisados por um painel de provadores treinados para as modalidades de vinho tratado por electrodiálise, por frio ou sem qualquer tratamento.

Tabela 3: Valores de médias para a análise sensorial de vinhos brancos

Modalidades		S.Azeitão			Qta.Carmo		Qta.Bacalhôa	
		N/T	ED	F	N/T	ED	N/T	ED
Cor	Intensidade	4,1	4,0	4,2	3,3	3,1	4,1	4,0
Aroma	Intensidade	3,9	3,9	3,7	3,7	3,6	4,2	3,7
	Frutado	3,4	3,4	3,3	2,6	2,7	3,4	2,8
	Floral	2,3	3,2	2,6	2,2	2,6	2,3	2,2
	Vegetal	1,7	1,4	1,4	2,0	1,9	2,0	1,9
	Equilíbrio	3,4	3,7	3,3	3,3	3,2	3,6	3,2
	Elegância	3,4	3,7	3,1	3,0	3,3	3,6	3,3
Gosto	Intensidade	4,0	3,7	3,6	3,6	3,7	4,1	3,8
	Corpo	3,4	3,3	3,4	3,4	3,3	3,6	3,6
	Adstringência	2,2	2,2	2,3	2,6	2,3	2,6	2,4
	Acidez	3,8	3,6	3,6	3,3	3,6	3,7	3,7
	Amargor	2,2	2,1	2,0	2,0	1,9	2,1	2,1
	Persistência	3,4	3,6	3,2	3,0	3,6	3,6	3,6
Apreciação Global		13,8	13,7	13,6	12,6	13,3	13,9	13,1

Tabela 4: Valores de médias para a análise sensorial de vinhos tintos

Modalidades		JP Tinto I		JP Tinto II		
		N/T	ED	N/T	ED	F
Cor	Intensidade	4,9	4,8	4,9	4,7	4,9
Aroma	Intensidade	3,3	3,9	3,7	3,8	3,8
	Frutado	2,2	2,4	2,6	2,9	2,9
	Floral	1,9	1,7	1,9	2,0	1,7
	Vegetal	2,0	1,9	2,1	2,7	2,1
	Equilíbrio	2,8	3,1	3,1	3,3	3,7
	Elegância	2,8	3,2	3,3	3,4	3,4
Gosto	Intensidade	3,8	4,0	3,7	4,1	3,9
	Corpo	3,7	3,6	3,6	3,9	3,8
	Adstringência	3,8	3,4	3,6	3,8	3,6
	Acidez	3,4	3,0	3,1	3,1	3,1
	Amargor	2,2	2,4	2,3	2,3	2,3
	Persistência	3,7	3,6	3,6	3,8	3,7
Apreciação Global		13,3	13,7	13,0	13,7	13,8

Segundo os resultados observados para a análise sensorial efectuada a 3 vinhos brancos e 2 vinhos tintos nas suas respectivas modalidades, podemos notar que as diferenças são pouco significativas, como seria esperado. Excepto factores como a elegância e equilíbrio de aroma onde se nota, especialmente nos vinhos tintos um acentuar dos valores para vinhos tratados por electrodialise e por tratamento tradicional comparativamente a um vinho sem tratamento. Para vinhos brancos observou-se um aumento para o aroma floral no vinho Serras de Azeitão sujeito a tratamento por electrodialise em comparação com a modalidade não tratada.

Tendo em conta os valores do F Test obtido no Anexo 4, pode-se concluir que para um nível de confiança de 95% não existem diferenças significativas entre as diferentes modalidades dos vinhos em estudo, para todos os atributos analisados.

3. Comparação dos Custos para cada Tratamento

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

Este tratamento traz custos elevados em gastos energéticos e mão-de-obra, podendo atingir até 50% dos custos totais com o vinho antes do engarrafamento (J. Gómez Benítez *et al*, 2002).

O tratamento por electrodialise também traz custos, como o custo do equipamento e sua amortização e os custos com a sua utilização (J. Gómez Benítez *et al*, 2002).

Para comparar os custos com ambos os métodos, foi necessário apresentar custos com e sem aquisição de equipamento e instalação.

Em algumas situações foi impossível adquirir os dados correctos e, portanto, teve de se obter valores a partir da literatura existente.

Foi considerada a produção total anual da empresa, que se situa em cerca de 7 milhões de litros. Sendo que se pode calcular que se produziram 270 hl/dia.

Considerou-se que metade do vinho estabilizado foi por electrodialise e outra metade por frio. Foi considerado um dia de trabalho com 8 horas mais uma para almoço.

3.1. Custos com Tratamento por Frio

É necessária uma presença assidua de mão-de-obra para nos processos de filtração por placas e para o controlo de cada cuba utilizada neste tratamento. Se considerarmos que um trabalhador recebe 8 euros por hora e que num dia de trabalho se estabilizam 135 hl, então podemos considerar que cada trabalhador recebe 0,46 euros/hl

A energia eléctrica gasta está relacionada com a energia utilizada para arrefecer o vinho a baixas temperaturas e, à energia necessária para uma filtração final, por cartuchos. Baseado em trabalhos como J. Gómez Benítez *et al*, 2002, pode-se adoptar um valor, médio, de 1,77 kwh/hl para o consumo de energia pelo método de frio.

Segundo Lin Lin Low, 2007 as perdas de vinho podem ser estimadas em 4 litros por hectolitro de vinho estabilizado, sendo que foi dado um valor médio de 1 euro por litro para as perdas de vinho.

Foi considerado um custo de 0,33 euros/hl para a aquisição e amortização do chiller necessário para arrefecimento do vinho.

Para o parâmetro “Outros” considerou-se os gastos com os filtros e os produtos de limpeza das cubas.

Tabela 5: Custos relacionados com o tratamento por frio

	Preço Unitário	Consumo	Total
Energia Eléctrica	0,13 €/kwh	1,77 kwh/hl	0,23 €/hl
Mão-de-obra	8 €/h	0,06 h/hl	0,46 €/hl
Água	1,41 €/m ³	0,04 m ³ /hl	0,06 €/hl
Perdas de vinho	1 €/l	4l/hl	0,25 €/hl
Outros			0,2 €/hl
Total (Sem aquisição de equipamento)			1,21 €/hl
Equipamento	11500 €/ano	35000hl	0,33 €/hl
Total			1,51 €/hl

3.2. Custo com Tratamento por Electrodialise

Em relação aos custos com electrodialise, há um custo fixo na aquisição da máquina e das membranas. Este aparelho trabalha durante 7 horas por dia, porque foi considerado que o tempo gasto com os preparativos é de 1 hora por dia.

Comparativamente ao método tradicional de estabilização, o tratamento por electrodialise permite diminuir o tempo de tratamento, visto que o tratamento por frio pode demorar semanas enquanto que por electrodialise é no próprio dia. Permite também eliminar a etapa de filtração que tem como objectivo separar os cristais formados do vinho estabilizado.

Os valores para a energia gasta foram baseados em trabalhos como J. Gómez Benítez *et al*, 2002, onde o valor médio foi de 0,57 khw/hl.

Os custos com a mão-de-obra correspondam, principalmente, com a lavagem do sistema pelo sistema CIP que dura cerca de 4 horas, sendo que é realizado uma vez por semana. No resto do tempo, o sistema funciona sem uma presença significativa de pessoal.

Visto que um trabalhador recebe entre 8 euros por hora, e que o aparelho pode estabilizar até 3hl/h, e que apenas é necessária a sua presença durante 1 por dia mais 4 horas para limpeza semanal do aparelho, podemos calcular que cada trabalhador recebe 0,11 euro/hl.

Considera-se no parâmetro “Outros” os custos com o material de limpeza, tal como NaCl, KNO₃ ou NaOH e os custos com a manutenção e substituição das membranas.

De maneira a calcular o investimento na aquisição do aparelho de electrodialise procedeu-se à determinação da anualização pela seguinte fórmula:

$$A = I \times FRC \quad (4,1)$$

Onde A designa a anualização, I corresponde ao investimento realizado e FRC o factor de recuperação do capital.

O valor de FRC é calculado a partir da seguinte expressão:

$$FRC = \frac{i \cdot (1+i)^n}{(1+i)^n - 1} \quad (4,2)$$

Onde n corresponde aos anos de vida do investimento e i equivale à taxa de juro, que segundo Gonçalves F., 2002, corresponde a 5%.

Tabela 6: Custos relacionados com a estabilização por electrodialise

	Preço Unitário	Consumo	Total
Energia Eléctrica	0,13 €/kwh	0,57 Kwh/hl	0,075 €/hl
Mão-de-obra	8 €/h	0,045 h/hl	0,11 €/hl
Água	1,41 €/m ³	0,02 m ³ /hl	0,03 €/hl
Perdas de Vinho	Desprezáveis		
Outros			0,3 €/hl
Total (sem compra de equipamento)			0,51 €/hl
Equipamento	32376 €/ano	35000hl	0,92 €/hl
Aparelho de testes	1036 €/ano	35000hl	0,002 €/hl
Total			1,41 €/hl

Visto que o custo com o investimento na aquisição da instalação de electrodialise é o factor preponderante nos custos totais com este método de estabilização, é natural que para produções superiores esses valores diminuam.

Analisou-se os custos totais para este método com produções a variar entre 1 e 10 milhões de litros por ano. Tendo em consideração que o modelo actual utilizado na empresa, tem capacidade aproximadamente 5 milhões de litros por ano, trabalhando o mesmo número de horas e dias. Para produções superiores foi necessário realizar os cálculos tendo como base a aquisição de outro modulo de membranas, avaliado em 20000 euros.

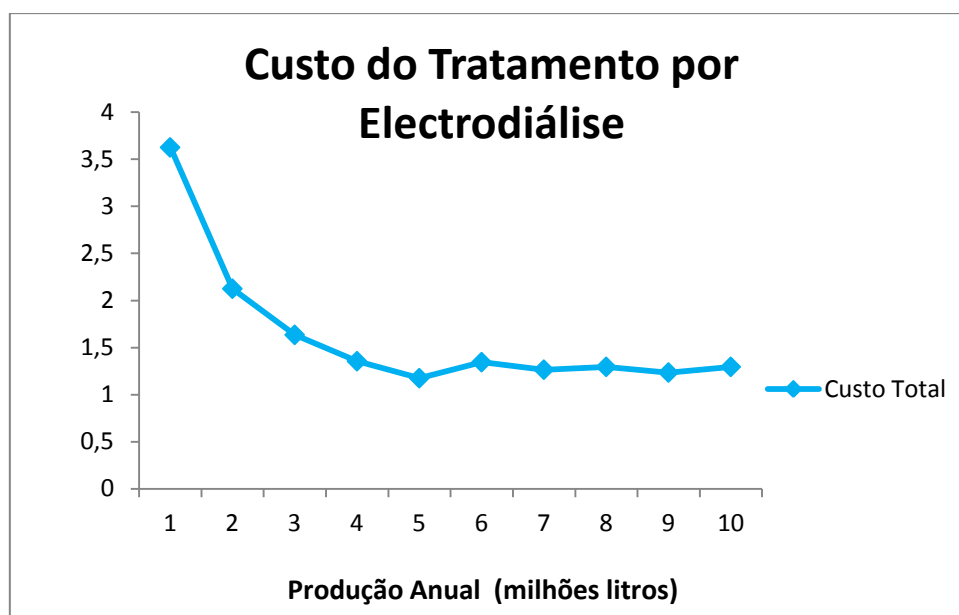


Fig. 31: Variação dos custos totais da electrodialise com a produção anual

Pelos resultados observados podemos afirmar que há uma grande descida de custos para produções até 5 milhões de litros anuais, sendo que para produções superiores a subida é muito ligeira, mantendo-se praticamente constantes. Para baixas produções não compensa o uso de electrodialise.

XIII. Conclusão

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

A electrodialise provou ser uma técnica muito fiável no que respeita a extracção dos iões do vinho. Nos ensaios realizados com tratamento por electrodialise a vinhos tintos e a vinhos brancos, os resultados indicam que ficaram, realmente, estabilizados e sem risco de precipitações futuras. Para além disso, segundo os resultados obtidos para diversos parâmetros, não provoca alterações relevantes ao vinho.

A realização de testes como o ISTC50 permitiram observar que os vinhos se encontravam estáveis. O teste do congelador apresentou resultados contraditórios em alguns vinhos mas porque é um teste extremo e portanto, com resultados por vezes inconclusivos.

Apesar de não ter sido possível analisar os catiões individualmente, podemos analisar o teor em catiões totais. Podemos concluir que a estabilização por electrodialise retira um maior número de catiões do que o tratamento clássico. Estes resultados traduzem uma maior diversidade de iões retirados. Como seria de prever o método tradicional remove principalmente potássio.

Em termos económicos pode-se concluir que a electrodialise é o método mais económico para maiores produções, sendo que se torna um método muito dispendioso se o volume a tratar for pequeno. Mesmo tendo em consideração que o investimento inicial na instalação de electrodialise é muito elevado, a longo prazo acaba por compensar.

Empresas que não produzam volumes de vinho consideráveis e suficientes para compensar os custos com o aparelho de electrodialise, têm a solução de alugar o aparelho a outras empresas.

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

Como conclusão do trabalho realizado pode-se afirmar que, para empresas que tenham possibilidades de ter uma instalação de electrodialise, esta apresenta claras melhorias em relação ao tratamento clássico, em termos de tempo despendido, remoção dos iões ao vinho, custos totais por litro, não alterando as características organolépticas do vinho.

XIV. Referências Bibliográficas

- Abgueuen O., Boulton R., 1993. The crystallization kinetics of calcium tartrate from model solutions and wines. *American Journal of Enology and Viticulture* : 44(1), 65 – 75
- Angele L., 1992. Stabisat: Contrôle de la stabilité tartrique et gestion de la production. *Revue des Œnologues* : 65, 43–47.
- Balat M., Boiret M., Marty A., Prosdocimi P., Spinner B., Guittard A. Procédé pour évaluer le risque de précipitation d'un composés solide dans le vin. *Brevet européen*, nº 300901 A2
- Bazinet L., Lamarche F., Ippersiel D., 1998. Bipolar-membrane electro dialysis: Applications of electro dialysis in the food industry. *Food Science & Technology*: 9, 107-113
- Benítez J., Macías V.M., & Rodríguez L., 2002. Estimación de los costes directos de la estabilización tartárica mediante tratamiento por frío, intercambio protónico y electrodiálisis. *Tecnología del Vino* : 45 – 49.
- Benítez J., Macías V.M., Gorostiaga P., López R., Rodríguez L., 2003. Comparison of electro dialysis and cold treatment on an industrial scale for tartrate stabilization of sherry wines, *Journal of Food Engineering* : 58, 373–378
- Benítez J., Macías V.M., López R., Rodríguez R., 2003. Prediction of tartrate stability of sherry wines by a conductimetric system with rapid response. *Food Chemistry* : 81, 457–462
- Benítez J., Macías V.M., López R., Muñoz M., Rodríguez L., 2004. Characterization, control and improvement of the cold treatment of Sherry wines. *Food Control*: 15, 111–116
- Berg H.W. & Keefer R.M., 1958. Analytical Determination of Tartrate Stability in Wine. I. Potassium Bitartrate . *American Journal of Enology and Viticulture* : 9, 180-193.
- Biau G., & Siodlak A. 1997. Conception, réalisation et utilisation d'une unité industrielle de stabilisation tartrique. *Revue Française d'Œnologie* : 162, 18–20.
- Boulton R., 1983. The Conductivity Method for Evaluating the Potassium Bitartrate Stability of wines. *Enology Briefs* : Vol. 2, 3 Cooperative extension, Davis, CA. University of California .
- Boulton R., Singleton V. L., Bisson L. F. e Kunkee R. E. 1996. The Physical and Chemical Stability of Wine, *Principles and Practices of Winemaking*, Chapman and Hall.

- Brun J.P., 1989. Electrolyse' in Procèdes de Séparation par Membrane: Transport, Techniques membranaires et Applications; *Masson ed, Paris* : 169-186
- Cabrita M.J., Ricardo-da-Silva J., Laureano O., 2003. Os compostos polifenólicos das uvas e dos vinhos. *I Seminário Internacional de Vitivinicultura*
- Cameira dos Santos P., Pereira J., Gonçalves O.M., Simões F., de Pinho M. N., 2000. Ensaio de estabilização tartárica em vinhos portugueses: Estudo comparativo da electrodialise e de um método tradicional. *Ciência Tec. Vitiv* : 15, 95–108
- Cameira dos Santos P., Gonçalves F., de Pinho M.N., 2002. Optimisation of the method for determination of the temperature of saturation in wines. *Analytica Chimica Acta* : 458, 257–261
- Cana S., Leandro C., Spranger M.I., 2000. Precipitação da matéria corante em vinhos tintos. Contributo para o estudo da composição dos precipitados. *Ciência Tec. Vitiv* : 15(1), 27-40.
- Celotti E., Bornia L., Zoccolan E., 1999. Evaluation of the electrical properties of some products used in the tartaric stabilization of wines. *American Journal of Enology and Viticulture* : 50(3), 343–350.
- Celotti E., Rebecca, S., Zoccolan, E., 2002. Measure of superficial electrical charge as instrument for management of tartaric stabilisation of wines. *Boletim da O.I.V.*: 855-856
- Correa-Gorospe M. C., Polo E., Rodriguez-Badiola R., Rodriguez-Clemente, 1991. Composition of Tartrate Precipitates in White Wines used for Making Spanish Sparkling Wine *Food Chemistry* : 41, 69-79
- Curvelo-Garcia A.S., 2005. Práticas Enológicas Internacionalmente Reconhecidas. *Ciência Téc. Vitiv* : 20 (2), 105-130.
- Dharmadhikari M., 2002. Methods of Cold Stabilization. *Vineyard and Vintage View* : 18(2), 1-4
- Dunsford P., Boulton R., 1981a. The kinetics of potassium bitartrate crystallization from table wine, I. Effect of particle size particle surface area and agitation. *American Journal Enology and Viticulture* : 32(2), 100-105.
- Dunsford P., Boulton R., 1981b. The kinetics of potassium bitartrate crystallization from table wine, II. Effect of temperature and cultivar. *American Journal of Enology and Viticulture* : 32(2), 106-110
- Enache G., Tofan I., 2007. The Influence of low Temperature on Stabilization of wine. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies* : XIII, 2, 319-324

- Enache G., Tofa I., Constantin O., e Stoica M., 2009. Study of the Bitartrate Formation at Cold Stabilization of Wines. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies* : 15 (4), 558-560
- Escudier J. L., Moutounet M., & Saint Pierre B., 1993. Stabilisation tartrique des vins par électrodialyse. *Revue des Œnologues* : 69S, 35–37
- Flanzly C. *et al*, 1998. Oenologie: Fondements Scientifiques et Technologiques. *Collection Sciences & Techniques Agroalimentaires. Tec&Doc*, Lavoisier, Paris. 920-935
- Gaillard M., Ratsimba B., Favarel J. L. 1990. Stabilité tartrique des vins: comparaison de différents tests, mesure de l'influence des polyphénols. *Revue Française d'Œnologie* : 123, 7–13.
- García Ruiz J. M., Alcántara R., Martín J., 1991. Evaluation of wine stability to potassium hydrogen tartrate precipitation. *American Journal of Enology and Viticulture* : 42(4), 336–340.
- Gavach C., 1992. L'électrodialyse: principes. *Revue Française d'Œnologie* : 137, 53–58.
- Gerbaud V., Gabas N., Blouin J., Laguerie C., 1996. Nucleation studies of potassium hydrogen tartrate in model solutions and wines. *Journal of Crystal Growth* : 166, 172-178
- Glories Y., 1984. La couleur des vins rouges. 1^a partie: les équilibres des anthocyanes et des tanins. *Connaissance Vigne Vin* : 18(3), 195-217
- Gonçalves F., 2002. Optimização da Clarificação e Estabilização Tartárica de Vinhos por Processos de Membranas. Influência das Macromoléculas e da Composição Iónica. Tese Doutorado. Universidade Técnica de Lisboa.
- Gonçalves F., Fernandes C., Cameira dos Santos P., de Pinho M.N., 2003. Wine tartaric stabilization by electrodialysis and its assessment by the saturation temperature. *Journal of Food Engineering* : 59, 229–235
- Jackson R., et al., 2008. Wine Science: Principles and Applications. 3rd Edition : :278-281, 425-428
- Jurd L., 1967. Anthocyanins and related compounds. Catechin-flavylium salt condensation reaction. *Tetrahedron* : 23, 1057-1064
- Lin Lin Low, 2007. Evaluation of Tartrate Stabilisation Technologies for Wine Industry. Dissertação da tese na University of Adelaide, Adelaide.
- Maujean A., Sausy L., Vallee D., 1985. Détermination de la sursaturation en bitartrate de potassium d'un vin. Quantification des effets colloïdes-protecteurs. *Revue Française d'Œnologie* : 100, 39–49.

- Maujean A., Sausy L., Vallee D., 1986. Influence de la granulométrie des cristaux de tartré de contact et des traitements de collage sur la cinétique de cristallisation du bitartrate de potassium dans les vins blancs. *Revue Française d'Oenologie. Cahier Scientifique* : 104, 34–41
- Mersmann, 2001. *Crystallization Technology Handbook*, Marcel Dekker, New York.
- Moutounet M., Escudier J. L., & Saint-Pierre B., 1994. L'électrodialyse, adaptation à la stabilisation tartrique des vins. *Les acquisitions récentes dans les traitements physiques du vin*. B.Doneche (ed) Lavoisier Tec&Doc, 103–115, Paris.
- Moutounet M., Saint-Pierre B., Battle J.L., Escudier J.L., 1997. Le Stabilisateur Tartrique : principe et description du procédé. *Revue Française d'Oenologie* : 162, 15-17.
- Muller-Spath H., 1979. Stabilisation du tartre avec le procédé à contact. *Revue Française d'Oenologie* : 73, 41-47.
- Nernst W., 1904. *Theoretical Chemistry: from the Standpoint of Avogadro's Rule & Thermodynamics*, MacMillan and Co.
- Perin J., 1977. Compte rendu de quelques essais de réfrigération des vins. *Le Vigneron Champenois* : 98(3), 97-101.
- Postel W., 1983 Solubilité et inhibition de la cristallisation de tartrate de calcium dans le vin. *Bull. O.I.V.* 56, 554–568.
- Rhein O., Neradt F., 1979. Tartrate stabilisation by the contact process. *American Journal of Enology and Viticulture*: 30, 265.
- Ribereau-Gayon P., Glories, Y., Maujean, A., Dubordieu, D., 2001. *Handbook of Enology - The Chemistry of Wine. Stabilization and Treatments*. Dunod, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Ltd. West Sussex, England, 1-39, 339-351
- Ribereau-Gayon J., Peynaud E., Ribereau-Gayon P., Sudraud P., 1972. *Traité d'Oenologie. Sciences et techniques du vin*, Dunod. Paris : 1, 240-241
- Riponi C., Nauleau F., Amati A., Arfelli G., Castellari M., 1992. Essais de stabilisation tartrique des vins au moyen de l'électrodialyse. *Revue Française d'Oenologie* : 137, 59–63.
- Rodriguez-Clemente R., Correa-Gorospe I., de Castro J.J., 1990. A New Method for the Stabilization of Wines with the Respect to the Potassium Bitartrate Precipitation. *American Journal of Enology and Viticulture* : 41, 16-20.
- Soares P., Geraldés V., Fernandes C., Cameira dos Santos P., e de Pinho M.N., 2009. Wine Tartaric Stabilization by Electrodialysis: Prediction of Required Deionization Degree. *American Journal of Enology and Viticulture* : 60(2) ,183-188.

- Strathmann H., 2010. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination* : 264, 268–288
- Sudraud P., 1958. Interpretation des courbes d'absorption des vins rouges. *Ann. Technol. Agric* :7(2), 203-208
- Timberlake C. F., Bridle P., 1976. The effect of processing and other factors on the colour characteristics of some red wines. *Vitis* : 15, 37-49
- Uitslag H., Minh-Nguyen S. G., & Skurray G., 1996. Removal of tartrate from wine by electro dialysis. *Australian and New Zealand Grapegrower and Winemaker* : 390a, 75–78.
- Vallee D. A., Bagard C., Bloy P., Bloy L., Bourde, 1990. Appréciation de la Stabilité tartrique des vins par la Température de Saturation – Influence du Facteur Temps sur la Stabilité (Durée de Stockage). *Revue Française de Œnologie* : 126, 51-61
- Vernhet A., Dupre K., Boulange-Petermann L., Cheynier V., Pellerin P., Moutounet M., 1999. – Composition of tartrate precipitates deposited on stainless steel tanks during the cold stabilization of wines. Part I. White Wines. *American Journal of Enology and Viticulture* : 50 (4), 391- 403.
- Versari A., Barbanti D., Parpinello G.P., Galassi S., 2002. Effect of Refrigeration on the Potassium Bitartrate Stability and Composition of Italian Wines. *Ital. J. Food Sci* : 1, 14.
- Wucherpfennig K., 1976. Impediment to the tartar separation with electro dialysis. *Industria delle Bevande* : 5, 97–113.
- Wurdig G., Muller T., Treves G., 1982. Méthode pour caractériser la stabilité du vin vis-à-vis du tartre par détermination de la température de saturation. *Boletim da OIV* : 613, 220–229.
- Zhang K., Wang M., Wang D., Gao C., 2009. The energy-saving production of tartaric acid using ion exchange resin-filling bipolar membrane electro dialysis. *Journal of Membrane Science* : 341, 246–251
- Zoecklein B., 1988. A Review of Potassium Bitartrate Stabilization of Wine. Virginia Polytechnic Institute and State University, 463-513.
- Zoecklein B., Fugelsang K., Gump B., Nury F., 1995. *Wine Analysis and Production*. Chapman & Hall, Aspen Publishing. New York

XV. Anexos**1. Tabelas de Resultados****Tabela 7:** Análise sumária dos vinhos brancos utilizados no ensaio

Análises	Quinta do Carmo 2010		Quinta da Bacalhôa 2009		Serras de Azeitão 2010		
	Não Tratado	Electrodiálise	Não Tratado	Electrodiálise	Não Tratado	Electrodiálise	Tratado a Frio
Teor Alcoólico (%/vol)	12,70±0,1	12,75±0,1	13,75±0,1	13,85±0,1	13,60±0,1	13,80±0,1	13,50±0,1
pH	3,25±0,01	3,16±0,01	3,34±0,01	3,23±0,01	3,34±0,01	3,23±0,01	3,36±0,04
Acidez Total (g/L ac.tartarico)	5,7±0,1	5,7±0,2	6,2±0,1	6,2±0,2	6,1±0,1	6,1±0,2	6,1±0,2
Acidez Volátil (g/L ac.acético)	0,30±0,02	0,30±0,02	0,50±0,02	0,60±0,02	0,50±0,02	0,50±0,02	0,50±0,04
Massa Volúmica (g/cm ³)	0,9912±0	0,9903±0	0,9884±0	0,9875±0	0,9886±0	0,9878±0	0,9891±0
SO ₂ livre (gm/L)	25±1,6	14±1,7	41±1,6	26±1,7	35±1,6	24±1,7	20±1,4
SO ₂ Total (mg/L)	125±1,6	84±1,7	126±1,6	91±1,7	98±1,6	88±1,7	81±1,4
Açúcares Redutores (g/L)	5,2±0,2	4,9±0,3	2,2±0,2	2,1±0,3	2,4±0,2	2,2±0,3	2,4±0,6
Extracto Seco (g/L)	25,6±0,4	23,6±0,3	22,8±0,4	21,1±0,3	21,7±0,4	19,6±0,3	21,7±0,7
Glicerol (g/L)	3,7±0,3	3,8±0,3	3,1±0,3	2,9±0,3	4,8±0,3	4,6±0,3	4,7±0,5

Tabela 8: Resultados referentes à análise sumária dos vinhos tintos

Análises	JP Tinto I 2010		JP Tinto II 2010		
	Não Tratado	Electrodiálise	Não Tratado	Electrodiálise	Tratado a Frio
Teor Alcoólico (%/vol)	13,0±0,1	12,8±0,1	12,8±0,1	12,7±0,1	12,7±0,4
pH	3,60±0	3,70±0,01	3,69±0	3,60±0,01	3,70±0,01
Acidez Total (g/L ac.tartárico)	5,4±0,03	5,2±0,1	5,2±0,03	5,1±0,1	5,2±0,1
Acidez Volátil (g/L ac.acético)	0,65±0,01	0,62±0,06	0,67±0,01	0,63±0,06	0,67±0
Massa Volúmica (g/dm ³)	0,9926±0	0,9931±0	0,9832±0	0,9828±0	0,9932±0
SO ₂ livre (mg/L)	29	23	28	22	25
SO ₂ Total (mg/L)	58	50	54	48	50
Açúcares Redutores (g/L)	3,85±0,2	3,8±0,4	4,0±0,2	3,8±0,4	3,9±0,3
Extracto Seco (g/L)	30,0±0,1	31,1±0,6	31,8±0,1	29,6±0,6	31,6±0,5
Glicerol (g/L)	9,0±0,3	8,5±0,3	8,7±0,3	8,4±0,3	8,7±0,3

Tabela 9: Composição mineral dos vinhos brancos

Análises	Quinta do Carmo 2010		Quinta da Bacalhôa 2009		Serras de Azeitão 2010		
	Não Tratado	ED	Não Tratado	ED	Não Tratado	ED	Tratado a Frio
Cinzas (g/L)	1,8±0,11	1,2±0,06	1,8±0,11	1,2±0,06	2,1±0,11	1,5±0,06	2,1
Alcalinidade das Cinzas (meq/L)	14,0±1,4	6,0±2,0	12,0±1,4	6,0±2,0	22,5±1,4	12,0±2,0	20,0±1,0
Catiões Totais (meq/L)	29,0±1,4	16,0±0,7	47,0±1,4	39,0±0,7	36,0±1,4	23,0±0,7	32,0±0,7
Potássio (g/L)	0,65±0,04	0,34±0,02	0,49±0,04	0,33±0,02	0,62±0,04	0,38±0,02	0,58±0,07

Tabela 10: Composição mineral dos vinhos tintos

Análises	JP Tinto I 2010		JP Tinto II 2010		
	Não Tratado	Electrodialise	Não Tratado	Electrodialise	Tratado a Frio
Cinzas (g/L)	3,5±0,2	2,9±0,2	3,5±0,2	2,8±0,2	3,2±0,4
Alcalinidade das Cinzas (meq/L)	25,0±0,7	18,0±0,7	20,0±0,7	16,3±0,7	19,5±1,0
Catiões totais (meq/L)	47,5±0,7	35,5±0,7	48,0±0,7	38,0±0,7	47,0±1,0
Potássio (g/L)	0,88±0,10	0,71±0,13	0,95±0,10	0,77±0,13	0,89±0,02

Tabela 11: Teor em ácidos orgânicos dos vinhos brancos utilizados no ensaio

Análises	Quinta do Carmo 2010		Quinta da Bacalhôa 2009		Serras de Azeitão 2010		
	Não Tratado	ED	Não Tratado	ED	Não Tratado	ED	Tratado a Frio
Ac. Tartárico (g/L)	1,1 ±0,04	1,0±0,2	6,4±0,04	5,9±0,2	1,1± 0,04	1,6±0,2	0.8±0,02
Ác. Málico (g/L)	2,2±0,1	2,2±0,1	2,5±0,1	2,3±0,1	2,4±0,1	2,2±0,1	2.5±0,1
Ác. Láctico (g/L)	0,6±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1	0,2±0,1	0,6±0,1	0,3±0,1	0.7±0,1

Tabela 12: Teor em ácidos orgânicos dos vinhos tintos utilizados no ensaio

Análises	JP Tinto I 2010		JP Tinto II 2010		
	Não Tratado	Electrodialise	Não Tratado	Electrodialise	Tratado a Frio
Ác. Tartárico (g/L)	0,62±0,1	0,25±0,04	0,54±0,1	0,95±0,4	0,7±0,02
Ác. Málico (g/L)	0.4±0,1	0.3±0,1	0.2±0,1	0.2±0,1	0.3±0,06
Ác. Láctico (g/L)	2,1±0,1	2,2±0,1	2,2±0,1	2,0±0,1	2,2±0,1

Tabela 13: Composição fenólica e cor dos vinhos brancos utilizados no ensaio

Análises	Quinta do Carmo 2010		Quinta da Bacalhôa 2009		Serras de Azeitão 2010		Tratado a Frio
	Não Tratado	ED	Não Tratado	ED	Não Tratado	ED	
Cor (u.a.)	0,69±0,01	0,69±0,01	1,41±0,01	1,41±0,01	1,38±0,01	1,24±0,01	1,22
Fenois Totais (u.a.)	3,0±0,04	2,9±0,12	4,0±0,04	4,1±0,12	3,0±0,04	2,5±0,12	2,5

Tabela 14: Composição fenólica e cor dos vinhos tintos utilizados no ensaio

Análises	JP Tinto I 2010		JP Tinto II 2010		Tratado a Frio
	Não Tratado	Electrodialise	Não Tratado	Electrodialise	
Cor (u.a.)	9.12±0,3	9.88±0,3	10.1±0,3	10.6±0,3	9.75±0,1
Tonalidade	0.68±0,05	0.65±0,03	0.71±0,05	0.67±0,03	0.68±0,01
Antocianas Coradas (mg/L)	52.2±1,3	60.2±0,8	49.1±1,3	56,0±0,8	49,0±0,5
Antocianas Totais (mg/L)	447.5±7,4	360.6±5,6	323.3±7,4	263.5±5,6	275.9±3,3
Grau Ionização Antocianas (%)	11.7±1,2	16.7±1,0	15.1±1,2	21.2±1,0	17.7±0,7
Pigmentos Poliméricos (u.a.)	2.15±0,2	2.27±0,1	2.72±0,2	2.79±0,1	2.63±0,05
Pigmentos Totais (u.a.)	25.9±1,1	21.8±0,9	20.7±1,1	17.8±0,9	18.1±0,05
Índice Polimerização (%)	0.3±0,05	0.3±0,05	0.4±0,05	0.4±0,05	0.4±0,02
Fenois Totais (u.a.)	61.5±1,5	59,0±0,4	56.1±1,5	58.1±0,4	54,0

Tabelas 15 e 16: Turbidez apresentada por vinhos brancos e tintos

	Turbidez		
	Não Tratado	Electrodialise	Tratado a Frio
Quinta do Carmo 2010	2.44±0,05	0.77±0,05	n/d
Quinta da Bacalhôa 2009	0.53±0,05	0.55±0,05	n/d
Serras de Azeitão 2010	0.79±0,05	0.55±0,05	0.70±0,03

	Turbidez		
	Não Tratado	Electrodialise	Tratado a Frio
JP Tinto I 2010	0.48±0,02	1.04±0,1	n/d
JP Tinto II 2010	0.68±0,02	0.58±0,1	2.12±0,1

2. Testes

2.1. D.I.T

São mostrados, de seguida, os resultados dos testes preliminares efectuados a todas as amostras de vinhos, de modo a definir a intensidade de tratamento de electrodiálise a efectuar.

Nota: Alguns gráficos podem ser de difícil observação.

2.1.1. JP Tinto I 2010

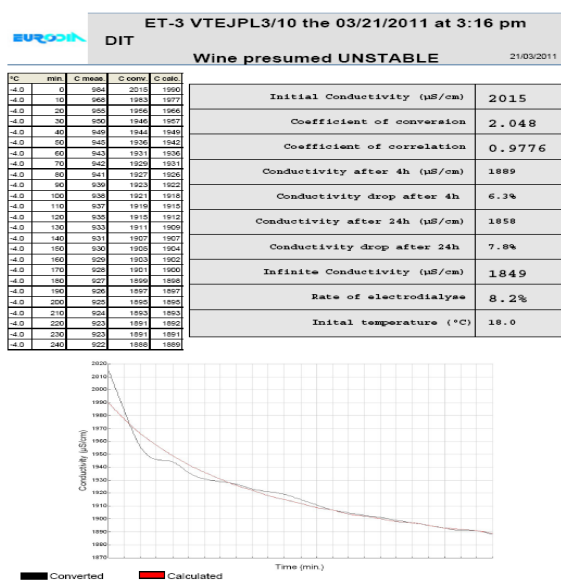


Figura 32: Teste DIT para o vinho JP I

2.1.2. Quinta do Carmo Branco 2010

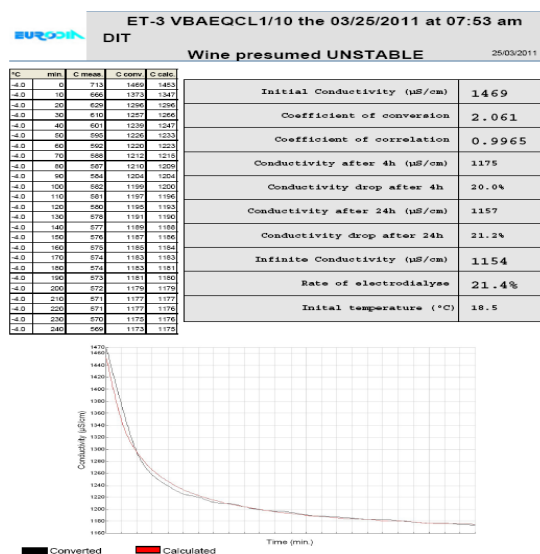


Figura 33: Teste DIT para o vinho Quinta do Carmo 2010

2.1.3. Quinta da Bacalhã Branco 2009

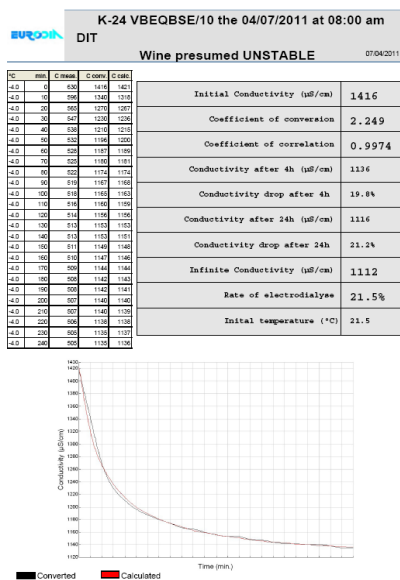


Figura 34: Teste DIT para o vinho Quinta da Bacalhã 2009

2.1.4. Serras de Azeitão Branco 2010

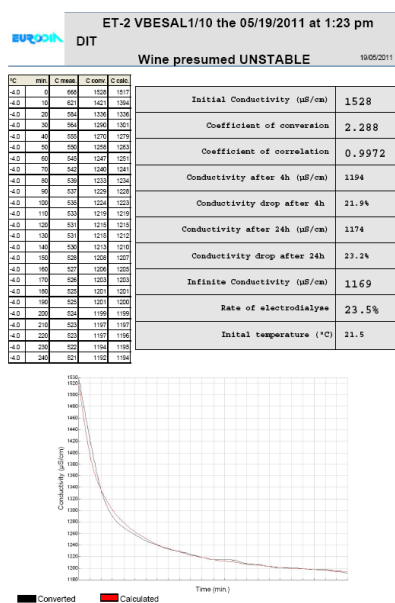


Figura 35: Teste DIT para o vinho Serras de Azeitão 2010

2.1.5. JP Tinto II 2010

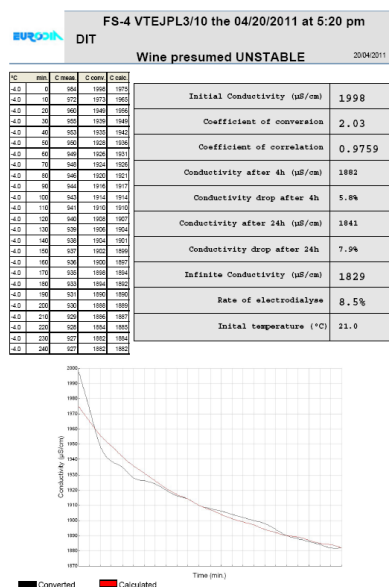


Figura 36: Teste DIT para o vinho JP II

2.2. I.S.T.C. 50

Finalizado um tratamento, é necessário confirmar se a condutividade do vinho, realmente diminuiu para valores que nos indiquem que não haverá precipitação futuramente na garrafa, ou seja, se o vinho apresenta-se estável.

2.2.1. JP Tinto I 2010

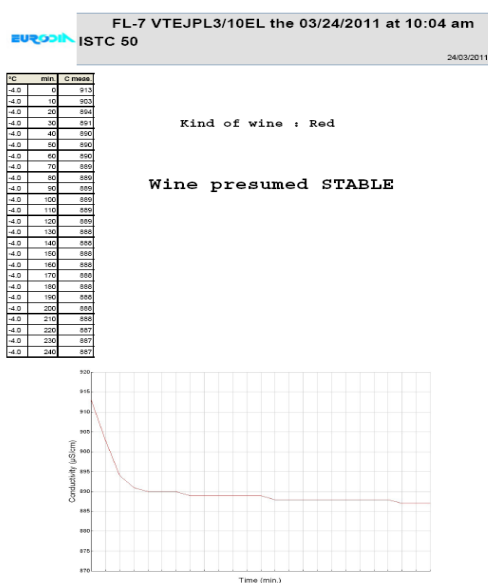


Figura 37: Teste ISCT50 para o vinho JP I

2.2.2. Quinta do Carmo Branco 2010

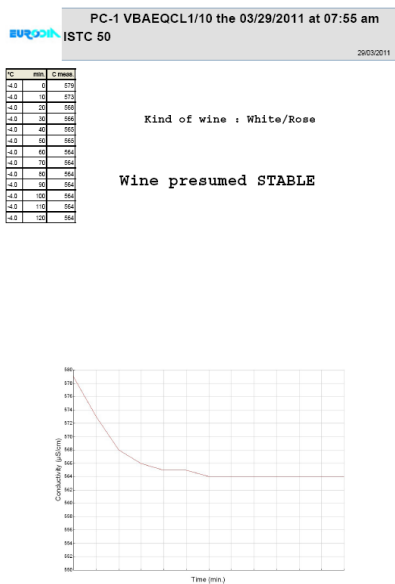


Figura 38: Teste ISCT50 para o vinho Quinta do Carmo 2010

2.2.3. Quinta da Bacalhôa Branco 2009

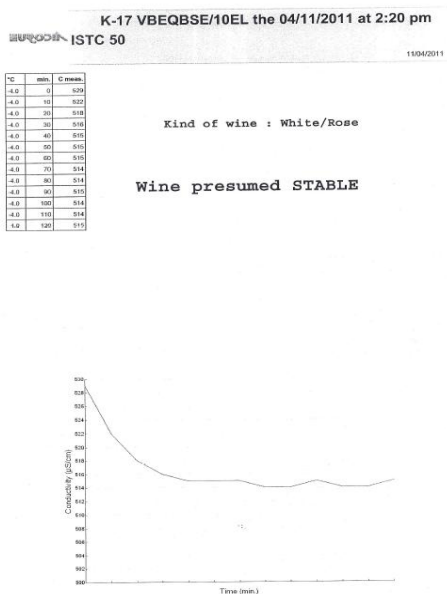


Figura 39: Teste ISCT50 para o vinho Quinta da Bacalhôa 2009

2.2.4. Serras de Azeitão Branco 2010

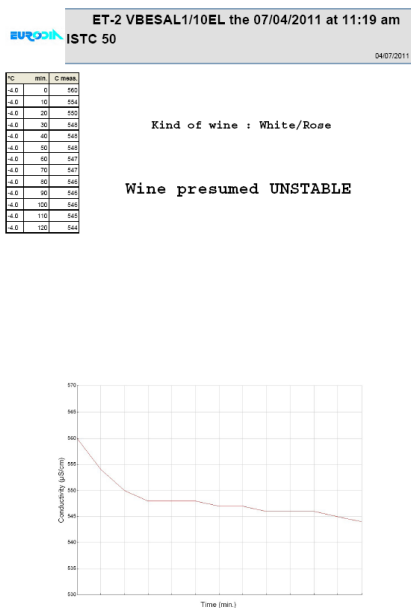


Figura 40: Teste ISCT50 para o vinho Serras de Azeitão 2010 tratado por electrodiálise

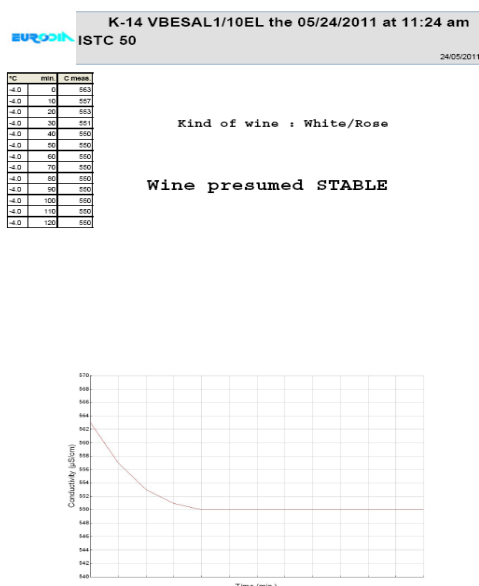


Figura 41: Teste ISCT50 para o vinho Serras de Azeitão 2010 tratado por tratamento clássico

2.2.5. JP Tinto 2010

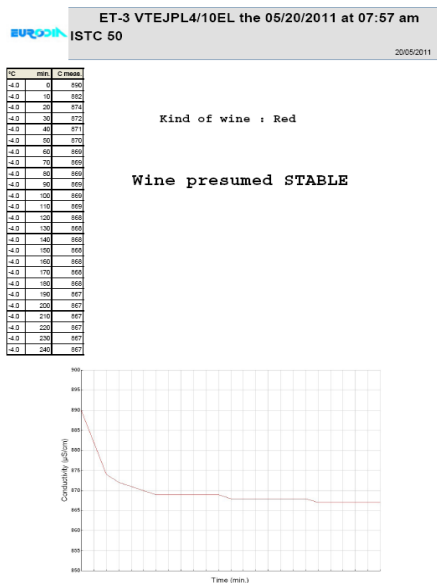


Figura 42: Teste ISCT50 para o vinho JP II tratado por electrodiálise

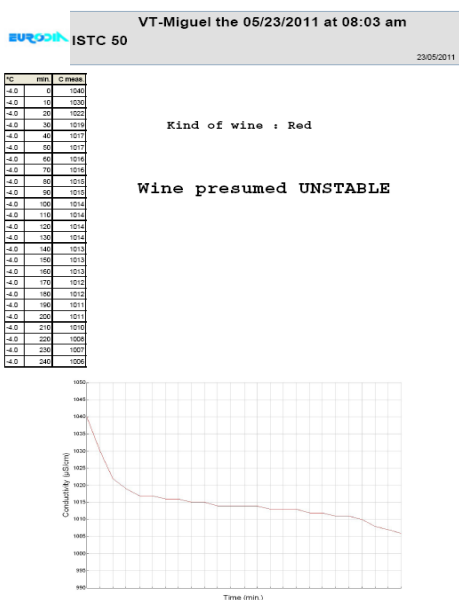


Figura 43: Teste ISCT50 para o vinho JP II tratado por tratamento tradicional

2.3. Teste de Colóides ou de 24horas

No caso dos resultados obtidos pelo teste D.I.T. não serem totalmente satisfatórios pode-se realizar o teste 24horas. Este teste, realizado apenas para vinhos tintos, é denominado teste dos coloides, viste serem os coloides protectores presentes em maior quantidade em vinhos tintos que influenciam os resultados do teste D.I.T. Tem também a denominação de teste 24horas visto ter essa mesma duração.

2.3.1. JP Tinto I 2010

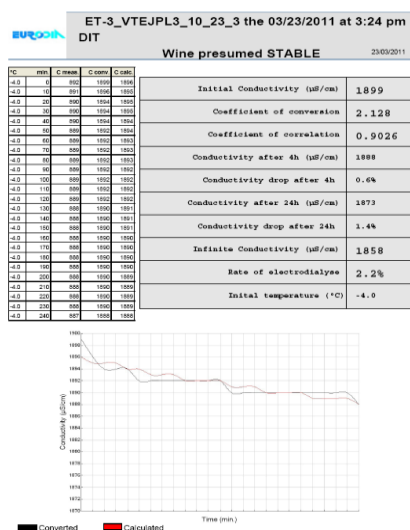


Figura 44: Teste 24 horas para o vinho JP I

2.3.2. JP Tinto 2010

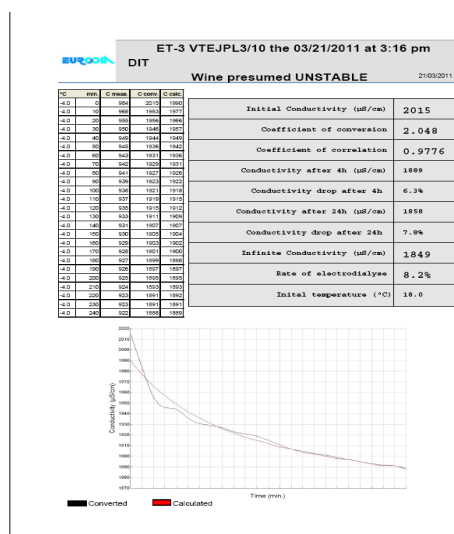


Figura 45: Teste 24 horas para o vinho JP II

3. Ficha de Prova de Vinhos BrancosInstituto Superior de AgronomiaFicha de Prova – Análise Sensorial de Vinhos

Provedor _____

Data _____

Classifique os atributos Cor, Aroma e Gosto numa escala de 1 a 6 da seguinte forma:

Cor: 1 – Sem Cor 2 – Ligeira 3 – Pouco Intensa 4 – Intensa 5 – Bastante Intensa 6 – Muito Intensa**Aroma:** 1 – Sem Aroma 2 – Pouco Perceptível 3 – Pouco Intenso 4 – Intenso 5 – Bastante Intenso 6 – Muito Intenso**Gosto:** 1 – Inexistente 2 – Pouco Perceptível 3 – Pouco Intenso 4 – Intenso 5 – Bastante Intenso 6 – Muito Intenso**Apreciação Global :** Escala de hedónica de 0 a 20

		Vinhos Brancos						
		Amostra nº	Amostra nº	Amostra nº	Amostra nº	Amostra nº	Amostra nº	Amostra nº
Cor	Intensidade							
Aroma	Intensidade							
	Frutado							
	Floral							
	Vegetal							
	Equilíbrio							
	Elegância							
Gosto	Intensidade							
	Corpo							
	Adstringência							
	Acidez							
	Amargo							
	Persistência							
Apreciação Global								

Observações: _____

4. Ficha de Prova de Vinhos Tintos**Instituto Superior de Agronomia****Ficha de Prova – Análise Sensorial de Vinhos**

Provador _____

Data _____

Classifique os atributos Cor, Aroma e Gosto numa escala de 1 a 6 da seguinte forma:

Cor: 1 – Sem Cor 2 – Ligeira 3 – Pouco Intensa 4 – Intensa 5 – Bastante Intensa 6 – Muito Intensa**Aroma:** 1 – Sem Aroma 2 – Pouco Perceptível 3 – Pouco Intenso 4 – Intenso 5 – Bastante Intenso 6 – Muito Intenso**Gosto:** 1 – Inexistente 2 – Pouco Perceptível 3 – Pouco Intenso 4 – Intenso 5 – Bastante Intenso 6 – Muito Intenso**Apreciação Global :** Escala de hedónica de 0 a 20

		Vinhos Tintos				
		Amostra nº	Amostra nº	Amostra nº	Amostra nº	Amostra nº
Cor	Intensidade					
	Intensidade					
Aroma	Frutado					
	Floral					
	Vegetal					
	Equilíbrio					
	Elegância					
Gosto	Intensidade					
	Corpo					
	Adstringência					
	Acidez					
	Amargo					
	Persistência					
Apreciação Global						

Observações: _____

5. Análise Sensorial

5.1. Intensidade de Cor

Variável Dependente: IC

Estadística Sumária

Código	Observações	Média	Coefficiente de Variação	Mínimo	Máximo	Variação	Skewness	Kurtosis
S.Azeitão N/T	9	4,1±0,8	19,0	3	5	2	-0,22	-1,04
S.Azeitão ED	9	4,0±0,7	17,7	3	5	2	0	-0,28
S.Azeitão F	9	4,2±0,8	19,7	3	5	2	-0,5	-1,27
Qta.Carmo N/T	9	3,3±0,5	15	3	4	1	0,86	-1,71
Qta.Carmo ED	9	3,1±0,6	19,3	2	4	2	0,02	1,13
Qta.Bacalhôa N/T	9	4,1±0,8	19,0	3	5	2	-0,22	-1,04
Qta.Bacalhôa ED	9	4,0±0,7	17,7	3	5	2	0	-0,29
JP Tinto I N/T	9	4,9±0,8	16,0	4	6	2	0,22	-1,04
JP Tinto I ED	9	4,8±0,8	17,4	3	6	3	-1,17	2,47
JP Tinto II N/T	9	4,9±0,8	16,0	4	6	2	0,22	-1,04
JP Tinto II ED	9	4,7±0,5	10,7	4	5	1	-0,86	-1,71
JP Tinto II F	9	4,9±0,6	12,3	4	6	2	-0,02	1,13

ANOVA para IC:

		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value	F Crit
S.Azeitão	Between groups	1,77 +10 ⁻¹⁵	2	8,8*10 ⁻¹⁶	2*10 ⁻¹⁵	1	3,40
	Within groups	10,67	24	0,44			
Qta.Carmo	Between groups	0,22	1	0,22	0,73	0,4	4,49
	Within groups	4,89	16	0,31			
Qta.Bacalhôa	Between groups	0,06	1	0,56	0,1	0,76	4,49
	Within groups	8,89	16	0,56			
JP Tinto I	Between groups	0,06	1	0,06	0,09	0,77	4,49
	Within groups	10,44	16	0,65			
JP Tinto II	Between groups	0,30	2	0,15	0,36	0,70	3,40
	Within groups	9,78	24	0,41			

5.2. Intensidade de Aroma

Variável Dependente: IA

Estatística Sumária

Código	Observações	Média	Coefficiente de Variação	Mínimo	Máximo	Variação	Skewness	Kurtosis
S.Azeitão N/T	9	3,9±1,0	27,1	2	5	3	-0,55	-0,54
S.Azeitão ED	9	3,9±0,9	23,9	3	5	2	0,26	-2,01
S.Azeitão F	9	3,7±0,7	19,3	3	5	2	0,61	-0,29
Qta.Carmo N/T	9	3,7±1,1	30,5	2	5	3	-0,54	-0,8
Qta.Carmo ED	9	3,6±0,9	24,8	2	5	3	-0,21	0,15
Qta.Bacalhôa N/T	9	4,2±0,8	19,7	3	5	2	-0,50	-1,27
Qta.Bacalhôa ED	9	3,7±1,1	30,5	2	5	3	-0,54	-0,8
JP Tinto I N/T	9	3,3±0,7	21,2	2	4	2	-0,61	-0,61
JP Tinto I ED	9	3,9±0,7	17,6	3	5	2	0,25	-0,04
JP Tinto II N/T	9	3,7±1,0	27,3	2	5	3	-1,07	0,43
JP Tinto II ED	9	3,8±1,1	28,9	2	5	3	-0,21	0,26
JP Tinto II F	9	3,8±1,1	28,9	2	5	3	-0,41	0,41

ANOVA para IA:

		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value	F Crit
S.Azeitão	Between groups	0,30	2	0,15	0,18	0,84	3,40
	Within groups	19,77	24	0,82			
Qta.Carmo	Between groups	0,06	1	0,06	0,06	0,82	4,49
	Within groups	16,22	16	1,01			
Qta.Bacalhôa	Between groups	1,39	1	1,39	1,43	0,25	4,49
	Within groups	15,56	16	0,97			
JP Tinto I	Between groups	0,89	1	0,89	1,88	0,19	4,49
	Within groups	7,56	16	0,47			
JP Tinto II	Between groups	0,22	2	0,11	0,07	0,93	3,40
	Within groups	38,44	24	1,60			

5.3. Aroma Frutado

Variável Dependente: AF

Estatística Sumária

Código	Observações	Média	Coefficiente de Variação	Mínimo	Máximo	Variação	Skewness	Kurtosis
S.Azeitão N/T	9	3,4±1,0	29,4	2	5	3	-0,82	0,35
S.Azeitão ED	9	3,4±0,9	25,6	2	5	3	-0,84	1,94
S.Azeitão F	9	3,3±1,0	30	1	4	3	-1,82	3,65
Qta.Carmo N/T	9	2,6±0,9	34,5	1	4	3	-0,21	0,14
Qta.Carmo ED	9	2,7±0,9	32,5	1	4	3	-0,66	0,83
Qta.Bacalhôa N/T	9	3,4±1,1	32,8	2	5	3	-0,37	-0,31
Qta.Bacalhôa ED	9	2,8±1,0	34,9	2	5	3	0,84	1,94
JP Tinto I N/T	9	2,2±1,0	43,7	1	4	3	0,5	-0,01
JP Tinto I ED	9	2,4±1,0	41,4	1	4	3	-0,27	-0,76
JP Tinto II N/T	9	2,6±0,7	28,4	2	4	2	0,21	0,14
JP Tinto II ED	9	2,9±1,3	47,2	2	5	3	0,70	-1,2
JP Tinto II F	9	2,9±1,0	36,5	2	5	3	0,37	-0,31

ANOVA para AF:

		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value	F Crit
S.Azeitão	Between groups	$-7,1 \cdot 10^{-15}$	2	$3,6 \cdot 10^{-15}$	$-2,8 \cdot 10^{-15}$	---	3,40
	Within groups	30	24	1,25			
Qta.Carmo	Between groups	0,06	1	0,06	0,07	0,79	4,49
	Within groups	12,2	16	0,76			
Qta.Bacalhôa	Between groups	2	1	2	1,33	0,27	4,49
	Within groups	24	16	1,5			
JP Tinto I	Between groups	0,22	1	0,22	0,23	0,64	4,49
	Within groups	15,78	16	0,99			
JP Tinto II	Between groups	0,30	2	0,15	0,10	0,92	3,40
	Within groups	40,22	24	1,68			

5.4. Aroma Floral

Variável Dependente: AFI

Estatística Sumária

Código	Observações	Média	Coefficiente de Variação	Mínimo	Máximo	Variação	Skewness	Kurtosis
S.Azeitão N/T	9	2,3±1,0	42,9	1	4	3	0,11	-0,64
S.Azeitão ED	9	3,2±1,2	37,3	2	5	3	0,13	-0,78
S.Azeitão F	9	2,6±1,2	48,4	1	4	3	0,42	-1,09
Qta.Carmo N/T	9	2,2±1,0	49,2	1	4	3	0,18	-1,23
Qta.Carmo ED	9	2,6±1,0	39,7	1	4	3	-0,66	-0,42
Qta.Bacalhôa N/T	9	2,3±1,0	42,9	1	4	3	0,11	-0,64
Qta.Bacalhôa ED	9	2,2±0,8	37,5	1	3	2	-0,50	-1,28
JP Tinto I N/T	9	1,9±0,6	31,8	1	3	2	-0,02	1,13
JP Tinto I ED	9	1,7±0,5	30	1	2	1	-0,86	-1,71
JP Tinto II N/T	9	1,9±0,9	49,1	1	4	3	1,47	3,28
JP Tinto II ED	9	2,0±1,0	50	1	4	3	0,96	0,79
JP Tinto II F	9	1,7±0,8	52,0	1	3	2	0,82	-1,08

ANOVA para AFI:

		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value	F Crit
S.Azeitão	Between groups	2,74	2	1,37	0,85	0,44	3,40
	Within groups	38,89	24	1,62			
Qta.Carmo	Between groups	0,5	1	0,5	0,45	0,52	4,49
	Within groups	17,8	16	1,11			
Qta.Bacalhôa	Between groups	0,06	1	0,06	0,07	0,8	4,49
	Within groups	13,56	16	0,85			
JP Tinto I	Between groups	0,22	1	0,22	0,73	0,41	4,49
	Within groups	4,89	16	0,31			
JP Tinto II	Between groups	0,52	2	0,26	0,30	0,75	3,40
	Within groups	20,89	24	0,87			

5.5. Aroma Vegetal

Variável Dependente: AV

Estatística Sumária

Código	Observações	Média	Coefficiente de Variação	Mínimo	Máximo	Variação	Skewness	Kurtosis
S.Azeitão N/T	9	1,6±1,0	67,08	1	4	3	1,53	1,26
S.Azeitão ED	9	1,4±0,5	36,49	1	2	1	0,27	-2,57
S.Azeitão F	9	1,4±0,7	50,30	1	3	2	1,5	1,47
Qta.Carmo N/T	9	2,0±1,3	66,1	1	4	3	1,09	-0,54
Qta.Carmo ED	9	1,8±1,2	67,2	1	4	3	1,43	0,83
Qta.Bacalhôa N/T	9	2,0±1,2	61,24	1	4	3	1,05	-0,29
Qta.Bacalhôa ED	9	1,9±0,9	49,10	1	3	2	1,01	-0,53
JP Tinto I N/T	9	2,0±1,1	55,9	1	4	3	1,27	1,38
JP Tinto I ED	9	1,9±1,2	67,2	1	4	3	1,20	-0,15
JP Tinto II N/T	9	2,1±0,8	37,0	1	3	2	-0,22	-1,04
JP Tinto II ED	9	2,7±1,1	41,9	1	4	3	0,15	-1,49
JP Tinto II F	9	2,1±1,0	37,0	1	4	3	1,73	3,6

ANOVA para AV:

		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value	F Crit
S.Azeitão	Between groups	0,30	2	0,15	0,22	0,8	3,40
	Within groups	16,44	24	0,69			
Qta.Carmo	Between groups	0,22	1	0,22	0,09	0,78	4,49
	Within groups	41,6	16	2,6			
Qta.Bacalhôa	Between groups	0,5	1	0,5	0,24	0,63	4,49
	Within groups	34	16	2,12			
JP Tinto I	Between groups	0,22	1	0,22	0,13	0,73	4,49
	Within groups	27,78	16	1,74			
JP Tinto II	Between groups	1,47	2	0,70	0,48	0,62	3,40
	Within groups	38,89	24	1,45			

5.6. Aroma Equilíbrio

Variável Dependente: AEq

Estatística Sumária

Código	Observações	Média	Coefficiente de Variação	Mínimo	Máximo	Variação	Skewness	Kurtosis
S.Azeitão N/T	9	3,4±0,5	15,3	3	4	1	0,27	-2,57
S.Azeitão ED	9	3,7±0,8	23,6	2	5	3	-0,66	0,83
S.Azeitão F	9	3,3±0,8	25,9	2	5	3	0,66	0,83
Qta.Carmo N/T	9	3,3±1,0	30	2	5	3	0,11	-0,64
Qta.Carmo ED	9	3,2±0,8	25,9	2	4	2	-0,54	0,27
Qta.Bacalhôa N/T	9	3,6±0,9	24,8	2	5	3	-0,21	0,14
Qta.Bacalhôa ED	9	3,2±1,0	33,9	2	5	3	0,19	-1,23
JP Tinto I N/T	9	2,8±0,7	24	2	4	2	0,25	-0,04
JP Tinto I ED	9	3,1±0,6	19,3	2	4	2	0,02	1,26
JP Tinto II N/T	9	3,1±0,9	29,8	2	5	3	0,94	1,35
JP Tinto II ED	9	3,3±1,0	30	2	5	3	0,11	-0,64
JP Tinto II F	9	3,7±0,9	23,6	2	5	3	-0,66	0,83

ANOVA para AEq:

		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value	F Crit
S.Azeitão	Between groups	0,52	2	0,26	0,44	0,65	3,40
	Within groups	14,2	24	0,59			
Qta.Carmo	Between groups	0,06	1	0,06	0,05	0,84	4,49
	Within groups	19,67	16	1,22			
Qta.Bacalhôa	Between groups	0,5	1	0,5	0,51	0,49	4,49
	Within groups	15,78	16	0,99			
JP Tinto I	Between groups	0,5	1	0,5	1,24	0,28	4,49
	Within groups	6,44	16	0,4			
JP Tinto II	Between groups	1,41	2	0,70	0,81	0,46	3,40
	Within groups	20,89	24	0,87			

5.7. Aroma Elegância

Variável Dependente: AEI

Estatística Sumária

Código	Observações	Média	Coefficiente de Variação	Mínimo	Máximo	Variação	Skewness	Kurtosis
S.Azeitão N/T	9	3,4±0,5	15,3	3	4	1	0,27	-2,57
S.Azeitão ED	9	3,6±1,1	30,5	2	5	3	0,15	-1,49
S.Azeitão F	9	3,1±0,6	19,3	2	4	2	0,02	1,13
Qta.Carmo N/T	9	3,0±1,2	40,8	1	5	4	-3*10 ⁻¹⁷	-0,29
Qta.Carmo ED	9	3,3±1,1	33,5	1	5	4	-0,84	1,94
Qta.Bacalhôa N/T	9	3,5±0,9	24,8	2	5	3	-0,21	0,14
Qta.Bacalhôa ED	9	3,3±1,2	33,5	2	5	3	-0,15	-1,48
JP Tinto I N/T	9	2,7±0,7	24	2	4	2	0,25	-0,04
JP Tinto I ED	9	3,2±0,8	25,2	2	4	2	-0,5	-1,28
JP Tinto II N/T	9	3,3±0,8	25,9	2	5	3	0,66	0,83
JP Tinto II ED	9	3,4±0,9	25,6	2	5	3	-0,84	1,94
JP Tinto II F	9	3,4±0,9	25,6	2	4	2	-0,66	-0,42

ANOVA para AEI:

		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value	F Crit
S.Azeitão	Between groups	1,41	2	0,70	1,12	0,34	3,40
	Within groups	15,11	24	0,63			
Qta.Carmo	Between groups	0,5	1	0,5	0,36	0,55	4,49
	Within groups	22	16	1,38			
Qta.Bacalhôa	Between groups	0,22	1	0,22	0,22	0,65	4,49
	Within groups	16,22	16	1,01			
JP Tinto I	Between groups	0,89	1	0,89	1,56	0,23	4,49
	Within groups	9,11	16	0,57			
JP Tinto II	Between groups	0,30	2	0,15	0,15	0,86	3,40
	Within groups	24,22	24	1,01			

5.8. Intensidade de Gosto

Variável Dependente: IG

Estatística Sumária

Código	Observações	Média	Coefficiente de Variação	Mínimo	Máximo	Variação	Skewness	Kurtosis
S.Azeitão N/T	9	4,0±0,7	17,7	3	5	2	0	-0,29
S.Azeitão ED	9	3,7±0,5	13,6	3	4	1	-0,86	-1,71
S.Azeitão F	9	3,6±0,5	14,8	3	4	1	-0,27	-2,57
Qta.Carmo N/T	9	3,6±1,1	31,8	2	5	3	-0,18	-1,17
Qta.Carmo ED	9	3,7±0,8	23,6	3	5	2	0,83	-1,08
Qta.Bacalhôa N/T	9	4,1±0,6	14,6	3	5	2	0,02	1,13
Qta.Bacalhôa ED	9	3,8±0,7	17,6	3	5	2	0,25	-0,04
JP Tinto I N/T	9	3,8±0,7	17,6	3	5	2	0,25	-0,04
JP Tinto I ED	9	4,0±0,7	17,7	3	5	2	0	-0,29
JP Tinto II N/T	9	3,7±1,0	27,3	2	5	3	-0,11	-0,64
JP Tinto II ED	9	4,1±1,0	25,6	2	5	2	-1,1	0,61
JP Tinto II F	9	3,9±0,8	20,1	3	5	2	0,96	0,79

ANOVA para IG:

		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value	F Crit
S.Azeitão	Between groups	0,96	2	0,48	1,4	0,26	3,40
	Within groups	8,22	24	0,34			
Qta.Carmo	Between groups	0,06	1	0,06	0,05	0,81	4,49
	Within groups	16,22	16	1,03			
Qta.Bacalhôa	Between groups	0,5	1	0,5	1,24	0,28	4,49
	Within groups	6,44	16	0,4			
JP Tinto I	Between groups	0,22	1	0,22	0,47	0,50	4,49
	Within groups	7,56	16	0,47			
JP Tinto II	Between groups	0,96	2	0,48	0,46	0,63	3,40
	Within groups	24,89	24	1,04			

5.9. Corpo

Variável Dependente: C

Estatística Sumária

Código	Observações	Média	Coefficiente de Variação	Mínimo	Máximo	Variação	Skewness	Kurtosis
S.Azeitão N/T	9	3,4±0,5	15,3	3	4	1	0,27	-2,57
S.Azeitão ED	9	3,3±0,7	21,2	2	4	2	-0,6	-0,29
S.Azeitão F	9	3,1±0,8	25,1	2	4	2	-0,22	-1,04
Qta.Carmo N/T	9	3,4±1,0	29,43	2	5	3	-0,27	-0,76
Qta.Carmo ED	9	3,3±0,7	21,21	2	4	2	0,60	-0,29
Qta.Bacalhôa N/T	9	3,6±0,9	24,8	2	5	3	-0,21	0,14
Qta.Bacalhôa ED	9	3,6±1,0	28,5	2	5	3	0,27	-0,77
JP Tinto I N/T	9	3,7±0,9	23,6	3	5	2	0,82	-1,08
JP Tinto I ED	9	3,6±0,8	24,8	2	5	3	-0,21	0,14
JP Tinto II N/T	9	3,6±1,0	28,5	2	5	3	0,27	-0,76
JP Tinto II ED	9	3,9±1,0	27,1	2	5	3	-0,55	-0,55
JP Tinto II F	9	3,8±0,9	25,7	2	5	3	-0,50	-0,01

ANOVA para C:

		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value	F Crit
S.Azeitão	Between groups	0,52	2	0,26	0,56	0,58	3,40
	Within groups	11,1	24	0,46			
Qta.Carmo	Between groups	0,06	1	0,06	0,07	0,79	4,49
	Within groups	12,22	16	0,76			
Qta.Bacalhôa	Between groups	$3,6 \cdot 10^{-15}$	1	$3,6 \cdot 10^{-15}$	$3,9 \cdot 10^{-15}$	1	4,49
	Within groups	14,4	16	0,90			
JP Tinto I	Between groups	0,06	1	0,06	0,07	0,79	4,49
	Within groups	12,2	16	0,76			
JP Tinto II	Between groups	0,52	2	0,26	0,25	0,77	3,40
	Within groups	24,67	24	1,03			

5.10. Adstringência

Variável Dependente: Ads

Estatística Sumária

Código	Observações	Média	Coefficiente de Variação	Mínimo	Máximo	Variação	Skewness	Kurtosis
S.Azeitão N/T	9	2,2±1,0	43,7	1	3	2	-0,55	-2,01
S.Azeitão ED	9	2,2±1,2	54,0	1	4	3	0,57	-1,10
S.Azeitão F	9	2,3±1,1	47,9	1	4	3	-0,15	-1,49
Qta.Carmo N/T	9	2,6±1,3	52,2	1	4	3	-0,15	-1,96
Qta.Carmo ED	9	2,3±1,1	49,7	1	4	3	-0,15	-1,48
Qta.Bacalhôa N/T	9	2,6±1,5	59,1	1	4	3	-0,13	-2,46
Qta.Bacalhôa ED	9	2,4±1,2	50,6	1	4	3	-0,09	-1,69
JP Tinto I N/T	9	3,8±0,4	11,7	3	6	3	-1,62	0,73
JP Tinto I ED	9	3,4±1,1	32,8	2	4	2	1,51	3,20
JP Tinto II N/T	9	3,6±0,7	20,4	3	5	2	1,81	3,64
JP Tinto II ED	9	3,8±0,8	22,1	3	5	2	0,50	-1,27
JP Tinto II F	9	3,6±0,7	20,4	3	5	2	1,01	0,19

ANOVA para Ads:

		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value	F Crit
S.Azeitão	Between groups	0,07	2	0,04	0,05	0,97	3,40
	Within groups	29,11	24	1,21			
Qta.Carmo	Between groups	0,22	1	0,22	0,15	0,70	4,49
	Within groups	24,22	16	1,51			
Qta.Bacalhôa	Between groups	0,06	1	0,06	0,05	0,87	4,49
	Within groups	30,44	16	1,90			
JP Tinto I	Between groups	0,5	1	0,5	0,68	0,42	4,49
	Within groups	11,78	16	0,74			
JP Tinto II	Between groups	0,22	2	0,11	0,15	0,86	3,40
	Within groups	17,78	24	0,74			

5.11. Acidez

Variável Dependente: Ac

Estatística Sumária

Código	Observações	Média	Coefficiente de Variação	Mínimo	Máximo	Variação	Skewness	Kurtosis
S.Azeitão N/T	9	3,8±0,7	17,6	3	5	2	0,25	0,04
S.Azeitão ED	9	3,6±0,6	20,4	3	5	2	1,01	-0,18
S.Azeitão F	9	3,6±0,7	14,8	3	4	1	-0,27	-2,57
Qta.Carmo N/T	9	3,3±0,7	21,2	2	4	2	-0,60	-0,29
Qta.Carmo ED	9	3,6±0,9	24,8	2	5	3	-0,21	0,14
Qta.Bacalhôa N/T	9	3,7±0,7	19,3	3	5	2	0,61	-0,29
Qta.Bacalhôa ED	9	3,7±0,7	19,3	3	5	2	0,61	-0,29
JP Tinto I N/T	9	3,4±0,7	21,1	3	5	3	1,50	1,47
JP Tinto I ED	9	3,0±0,9	28,9	2	5	3	2,16	5,94
JP Tinto II N/T	9	3,1±0,9	29,8	2	5	3	1,69	3,69
JP Tinto II ED	9	3,1±0,8	25,1	2	4	2	-0,22	-1,04
JP Tinto II F	9	3,1±1,0	33,9	2	5	3	0,55	-0,55

ANOVA para Ac:

		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value	F Crit
S.Azeitão	Between groups	0,30	2	0,15	0,36	0,7	3,40
	Within groups	10	24	0,42			
Qta.Carmo	Between groups	0,22	1	0,22	0,35	0,56	4,49
	Within groups	10,22	16	0,64			
Qta.Bacalhôa	Between groups	$3,56 \cdot 10^{-15}$	1	$3,56 \cdot 10^{-15}$	$7,11 \cdot 10^{-15}$	1	4,49
	Within groups	8	16	0,5			
JP Tinto I	Between groups	0,5	1	0,5	0,53	0,48	4,49
	Within groups	15,1	16	0,94			
JP Tinto II	Between groups	0,07	2	0,04	0,05	0,97	3,40
	Within groups	25,33	24	1,06			

5.12. Amargo

Variável Dependente: Am

Estatística Sumária

Código	Observações	Média	Coefficiente de Variação	Mínimo	Máximo	Variação	Skewness	Kurtosis
S.Azeitão N/T	9	2,2±1,0	49,2	1	4	3	0,19	-1,23
S.Azeitão ED	9	2,1±0,9	43,9	1	4	3	0,94	1,36
S.Azeitão F	9	2,0±0,8	43,3	1	3	2	0	-1,71
Qta.Carmo N/T	9	2,0±1,0	50	1	4	3	0,96	0,79
Qta.Carmo ED	9	1,9±1,0	55,8	1	4	3	1,09	0,61
Qta.Bacalhôa N/T	9	2,1±0,8	37,0	1	3	2	1,28	2,25
Qta.Bacalhôa ED	9	2,1±1,1	55,3	1	4	3	0,95	-0,23
JP Tinto I N/T	9	2,2±1,2	54,1	1	4	3	0,57	-1,10
JP Tinto I ED	9	2,4±1,0	41,5	1	4	3	0,66	-0,42
JP Tinto II N/T	9	2,3±0,7	30,3	1	3	2	-0,61	-0,28
JP Tinto II ED	9	2,3±1,0	42,9	1	4	3	0,93	1,37
JP Tinto II F	9	2,3±1,0	42,9	1	4	3	0,93	1,37

ANOVA para Am:

		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value	F Crit
S.Azeitão	Between groups	0,22	2	0,11	0,12	0,89	3,40
	Within groups	22,44	24	0,94			
Qta.Carmo	Between groups	0,06	1	0,06	0,06	0,82	4,49
	Within groups	16,88	16	1,06			
Qta.Bacalhôa	Between groups	0,22	1	0,22	0,15	0,70	4,49
	Within groups	22,88	16	1,43			
JP Tinto I	Between groups	0,22	1	0,22	0,18	0,68	4,49
	Within groups	19,78	16	1,24			
JP Tinto II	Between groups	0,07	2	0,04	0,05	0,97	3,40
	Within groups	28,44	24	1,19			

5.13. Persistência

Variável Dependente: P

Estatística Sumária

Código	Observações	Média	Coefficiente de Variação	Mínimo	Máximo	Variação	Skewness	Kurtosis
S.Azeitão N/T	9	3,4±0,7	21,1	2	4	2	-1,01	0,19
S.Azeitão ED	9	3,6±1,1	31,8	2	5	3	-0,18	-1,17
S.Azeitão F	9	3,2±0,7	20,9	2	4	2	-0,26	-0,04
Qta.Carmo N/T	9	3,0±0,9	28,9	2	4	2	0	-1,71
Qta.Carmo ED	9	3,6±1,1	31,8	2	5	3	-0,18	-0,17
Qta.Bacalhôa N/T	9	3,6±0,7	20,4	2	4	2	-1,5	1,47
Qta.Bacalhôa ED	9	3,6±1,1	31,8	2	5	3	-0,17	-1,17
JP Tinto I N/T	9	3,7±0,5	13,6	3	4	1	-0,86	-1,71
JP Tinto I ED	9	3,6±0,7	20,4	3	5	2	1,16	2,33
JP Tinto II N/T	9	3,6±0,5	14,8	3	4	1	-1,01	0,19
JP Tinto II ED	9	3,8±0,7	17,6	3	5	2	0,25	-0,04
JP Tinto II F	9	3,7±0,7	19,3	3	5	2	-0,21	0,14

ANOVA para P:

		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value	F Crit
S.Azeitão	Between groups	0,52	2	0,26	0,35	0,71	3,40
	Within groups	18	24	0,75			
Qta.Carmo	Between groups	1,39	1	1,39	1,37	0,26	4,49
	Within groups	16,22	16	1,01			
Qta.Bacalhôa	Between groups	$3,6 \cdot 10^{-15}$	1	$3,6 \cdot 10^{-15}$	$3,94 \cdot 10^{-15}$	1	4,49
	Within groups	14,44	16	0,9			
JP Tinto I	Between groups	0,06	1	0,06	0,07	0,79	4,49
	Within groups	12,22	16	0,76			
JP Tinto II	Between groups	0,52	2	0,26	0,44	0,65	3,40
	Within groups	14	24	0,58			

5.14. Apreciação Global

Variável Dependente: ApG

Estatística Sumária

Código	Observações	Média	Coefficiente de Variação	Mínimo	Máximo	Varição	Skewness	Kurtosis
S.Azeitão N/T	9	13,78±2,0	14,4	12	17	5	1,01	-0,33
S.Azeitão ED	9	13,67±1,4	10,3	12	16	4	0,08	-0,82
S.Azeitão F	9	13,56±2,1	15,7	12	18	6	1,25	1,02
Qta.Carmo N/T	9	12,56±2,3	18,3	8	15	7	-1,05	0,71
Qta.Carmo ED	9	13,33±1,6	12,4	10	15	5	-1,10	0,60
Qta.Bacalhôa N/T	9	13,89±1,9	13,7	11	16	5	-0,36	-1,70
Qta.Bacalhôa ED	9	13,11±1,8	14,0	9	15	6	-1,46	2,87
JP Tinto I N/T	9	13,33±0,9	6,5	12	15	3	0,66	0,83
JP Tinto I ED	9	13,67±1,7	12,7	12	17	5	1,22	0,47
JP Tinto II N/T	9	13,0±1,7	13,3	10	15	5	-0,56	-0,64
JP Tinto II ED	9	13,67±1,6	11,6	12	17	5	1,19	1,54
JP Tinto II F	9	13,78±1,6	11,9	11	16	5	0,77	0,74

ANOVA para ApG:

		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value	F Crit
S.Azeitão	Between groups	0,22	2	0,11	0,05	0,97	3,40
	Within groups	83,78	24	3,50			
Qta.Carmo	Between groups	2,72	1	2,72	0,68	0,42	4,49
	Within groups	64,22	16	4,01			
Qta.Bacalhôa	Between groups	2,72	1	2,72	0,78	0,40	4,49
	Within groups	55,77	16	3,49			
JP Tinto I	Between groups	0,5	1	0,5	0,27	0,81	4,49
	Within groups	30	16	1,89			
JP Tinto II	Between groups	4,67	2	2,33	0,72	0,50	3,40
	Within groups	78	24	3,25			