

Istituto Tecnico Statale di Istruzione Secondaria Superiore

“G.B. Cerletti”

CORSO: CERERE VITICOLO ENOLOGICO

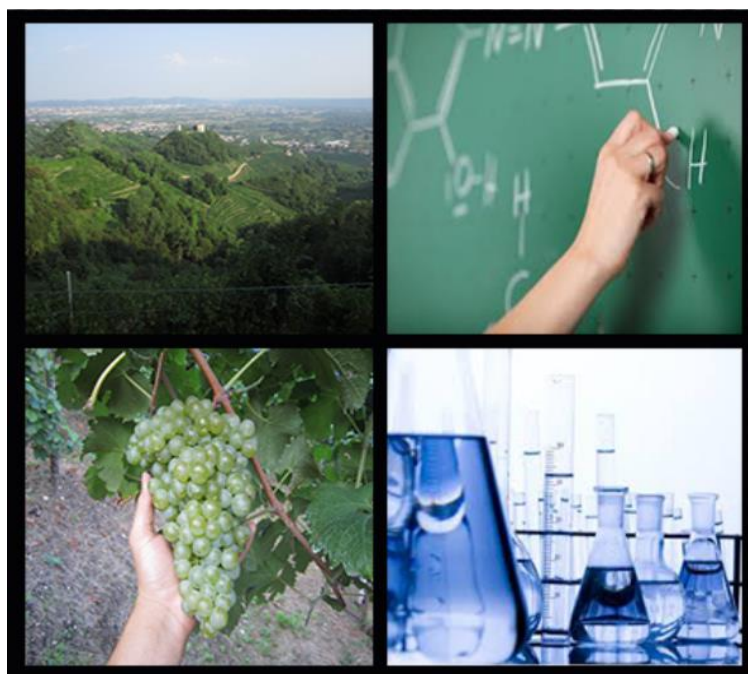


ISS “G.B. CERLETTI”  
Scuola Enologica Conegliano

ESAME DI STATO

TESINA

# EFFETTI DELLA DISACIDIFICAZIONE CHIMICA SUL VINO PROSECCO



ANNO SCOLASTICO 2014/2015

CLASSE 6<sup>VA</sup>

**CANDIDATO: BALLIANA MIRCO**

# INDICE

1 - PREMESSA	pag 3
2 - VENDEMMIA 2014	pag 3
2.1 - Condizione degli uvaggi	
2.2 - Le possibili cause di scarsa maturazione dell'uva:	
2.2.1 - Cause meteorologiche	
2.2.2 - Cause agronomiche	
3 - L'ACIDITÀ DEI MOSTI	pag 8
3.1 - Gli acidi organici dell'uva	
3.1.1 - Acido tartarico	
3.1.2 - Acido malico	
3.1.3 - Acido citrico	
4 - pH	pag 10
5 - PRECIPITAZIONE DEI SALI NEL VINI	pag 11
6 - TECNICHE DI STABILIZZAZIONE	pag 13
6.1 - stabilizzazione a freddo di lunga durata	
6.2 - stabilizzazione a freddo di breve durata processo per contatto statico	
6.3 - stabilizzazione a freddo breve per contatto in regime dinamico	
6.4 - scambio ionico	
6.5 - elettrodialisi	
6.6 - addizione di prodotti inibitori di cristallizzazione	
7 - DISACIDIFICAZIONE CHIMICA	pag 15
8 - PROVA DI MICRODISACIDIFICAZIONE	pag 20
8.1 - Scopo	
8.2 - Disacidificanti	
8.3 - Temperatura	
8.4 - Metodo	
8.5 - Dati analitici	
8.6 - Valutazione teorica della stabilità tartarica	
8.7 - Analisi sensoriale	
8.8 - Elaborazione dei dati	
9 - CONCLUSIONI	pag 26
10 - BIBLIOGRAFIA	pag 27
11 - SITOGRAFIA	pag 27

## **1 - PREMESSA**

L'annata 2014 è stata molto particolare dal punto di vista climatico e la maturazione delle uve ne ha notevolmente risentito, con importanti conseguenze sul livello di acidità dei mosti e dei vini. In considerazione di tutto ciò, ho deciso di approfondire il tema della disacidificazione chimica su vino Prosecco, perché essendo l'acidità uno degli aspetti che caratterizzano maggiormente le qualità organolettiche del vino, poterla controllare, attraverso pratiche di cantina e di gestione del vigneto ha certamente inciso in un'annata come questa, nella produzione di un vino equilibrato o meno.

L'obiettivo della mia tesina è stato quindi quello di approfondire le cause che possono comportare acidità elevate nei vini, oltre che agli equilibri della stessa nel vino.

Ho effettuato infine una prova sperimentale per verificare l'impatto di alcuni interventi correttivi per via chimica, su una base spumante dell'azienda di famiglia.

## **2 - VENDEMMIA 2014**

L'annata 2014 non è stata affatto facile per i viticoltori italiani e si può certamente affermare che solo con la massima conoscenza delle attività da svolgere in vigneto ed in cantina, le aziende sono riuscite a presentare al pubblico un ottimo prodotto nonostante le insidie climatiche.

Di fondamentale importanza è stata la qualità degli uvaggi conferiti, alla quale va aggiunta l'imprescindibile conoscenza e l'impiego delle moderne tecnologie in cantina.

Nella denominazione di origine controllata e garantita del Conegliano-Valdobbiadene D.O.C.G. tuttavia, pur essendo questa annata particolarmente interessante dal punto di vista dell'intensità aromatica dei vini per chi è riuscito a lavorare bene in vigneto, si sono manifestati parecchi problemi per i motivi di seguito riportati.

### **2.1 - Condizioni degli uvaggi**

Le uve della denominazione compresa tra le cittadine di Conegliano e Valdobbiadene quest'anno, sono arrivate in cantina in condizioni molto differenti a seconda di come i viticoltori sono riusciti a svolgere il proprio lavoro in vigneto. Si sono verificati infatti, casi di perfetta sanità, oppure casi in cui i tanto criticati trattamenti fitosanitari non sono stati sufficienti per la produzione di uva completamente sana.

In molti casi è stato necessario una selezione delle uve già alla vendemmia, che nella zona collinare della denominazione si è svolta prevalentemente a mano. In entrambe le opzioni però, per motivi di seguito trattati, gli uvaggi presentavano alcune caratteristiche merceologiche poco adeguate:

- l'acidità totale dei mosti infatti, era mediamente più alta rispetto alle annate precedenti di circa 2-3 g/l;
- il pH era leggermente più basso (0,1-0,3 unità in meno circa);
- il contenuto zuccherino in alcuni casi non arrivava al minimo di legge.

Il profilo aromatico del vitigno Glera ha però positivamente beneficiato delle notevoli escursioni termiche estive che, nell'area collinare del comprensorio, hanno determinato un'elevata concentrazione di sostanze aromatiche con conseguenze positive sull'intensità olfattiva del vino.

In conclusione, la vocazione della zona e gli alti livelli tecnologici raggiunti in cantina hanno certamente inciso sulla produzione del vino, che in molti casi però si è presentato squilibrato dal punto di vista gustativo a causa dell'elevata acidità, frutto di un'incompleta maturazione.

## **2.2 - Le possibili cause di scarsa maturazione dell'uva**

### 2.2.1 - CAUSE METEOROLOGICHE

L'andamento climatico, è stato certamente uno dei fattori chiave dal punto di vista dell'influenza sulla maturazione e sulla sanità dei grappoli d'uva. Dall'analisi dei dati raccolti dalle circa 200 stazioni del Servizio Meteorologico dell'ARPAV, si stima che nell'anno 2014 siano caduti sulla Regione Veneto mediamente 1708

GEN.	FEB.	MAR.	APR.	MAG.	GIU.	LUG.	AGO.	SET.	OTT.	NOV.	DIC.
434%	432%	23%	4%	-24%	9%	155%	54%	-25%	-51%	89%	7%

*Piuvosità mensile, + o - rispetto alla media*

mm di pioggia con punte di 2400 mm nel valdobbiadense, mentre la media del periodo 1992-2013 è di 1086 mm.

Gli apporti meteorici mensili sul territorio regionale risultano superiori alla media del 57% e sono stati stimati in circa 31.450 milioni di m<sup>3</sup> di acqua.

Ciò ha comportato inoltre uno stravolgimento delle temperature medie mensili, con un generale aumento nel periodo invernale che è stato compensato da un generale abbassamento di quelle estive, nel complesso comunque la media del Veneto è stata superiore di 0,5-1 °C, come di seguito riportato:

- gennaio e febbraio: temperature medie molto sopra la media;
- marzo ed aprile: temperature medie superiori alla media;
- luglio ed ancor più agosto: temperature medie molto inferiori alla media;
- novembre con temperature medie molto superiori alla media;
- ottobre e dicembre: temperature medie sopra la media;
- solo i mesi di maggio, giugno e settembre hanno presentato temperature medie prossime alla media.

Le frequenti precipitazioni del periodo estivo hanno causato un forte disagio per i viticoltori del territorio compreso tra Conegliano e Valdobbiadene, specialmente per le grandi aziende, che non sono riuscite ad effettuare i trattamenti fitosanitari nel momento ottimale data la ordinaria impraticabilità dei vigneti. Gravi sono state le conseguenze sulla sanità degli uvaggi, alle quali si sono aggiunte in certi casi forti grandinate (che hanno contribuito a peggiorare le condizioni).

Anche nel caso di una buona sanità però, verificatasi soprattutto nelle piccole aziende che sono riuscite a controllare al meglio i propri vigneti, la mancanza di un determinato numero di ore di esposizione al sole, ha determinato una carenza di sintesi zuccherina ed una minor maturazione, comportando elevati livelli di acidità.

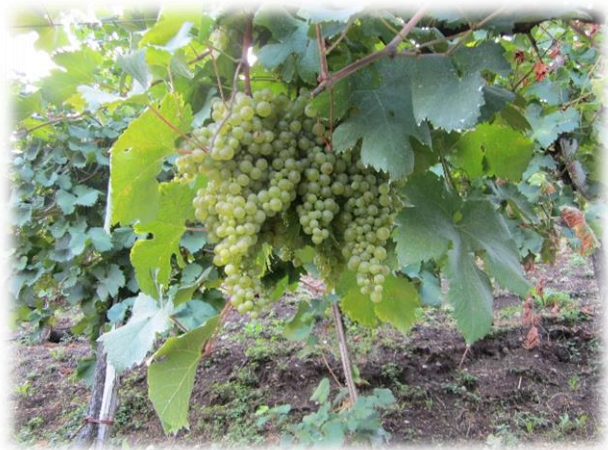
## 2.2.2 - CAUSE AGRONOMICHE

Le pratiche agronomiche, molto incidono sulla maturazione dei grappoli, a seconda della loro tipologia e del momento in cui vengono effettuate; si può infatti affermare che se alcuni accorgimenti fossero stati presi nel corso della stagione, la qualità delle uve sarebbe stata migliore.

### Gestione della chioma

La gestione della chioma è l'insieme delle pratiche che vengono effettuate per favorire lo sviluppo o il contenimento dell'apparato fogliare della vite, che permette di regolare l'equilibrio tra il ciclo vegetativo e riproduttivo. Essa risulta essere molto importante per la maturazione dei grappoli in quanto una corretta diagnosi dello stato del vigneto aiuta nella scelta delle più opportune tecniche colturali. In particolare se è più importante assecondare l'attività vegetativa in modo da garantire un'appropriata dimensione dell'apparato fotosintetico o se invece è più opportuno migliorare le condizioni microclimatiche dei grappoli riducendo gli infittimenti vegetativi.

La chioma della vite, riveste infatti un importante ruolo per il microclima ideale del grappolo, al quale va posta maggiore attenzione dal periodo di pre-invaiaura fino alla vendemmia. Con tali frequenze di precipitazioni è palese che verso la fine della stagione estiva il grappolo, trovandosi nel periodo in cui è più compatto, avrebbe avuto bisogno della massima aerazione per garantire una tempestiva asciugatura volta al contenimento delle malattie fungine. Il limitato numero di ore di luce, data la copertura del cielo da parte delle nuvole e le conseguenti basse temperature, hanno rappresentato inoltre una maggior difficoltà della pianta nel portare a maturazione le quantità di grappoli presenti, in quanto la sintesi zuccherina ed il consumo dell'acidità avrebbero dato un risultato ottimale solo su una produzione inferiore. A questo proposito, pratiche come quelle di seguito elencate avrebbero fornito un migliore risultato.



*Elevata produttività di un capofrutto*

- Selezione dei partenti con eliminazione di germogli doppi e deboli

All'inizio della stagione vegetativa vanno selezionati i germogli migliori, per posizione, sanità e vigoria, ai quali verrà affidata la produzione.

In casi di elevata vigoria come per il vitigno Glera, può infatti accadere che dalla stessa gemma, si sviluppino più meristemi vegetativi (frequentemente due).

In tal caso, per una viticoltura di qualità il secondario va eliminato per concentrare la linfa e quindi le "forze nutritive" della vite in quei pochi germogli che garantiscono un'ottima produzione.



*Eliminazione dei doppi*

#### - Sfogliatura

È una pratica poco utilizzata nella zona del Conegliano-Valdobbiadene D.O.C.G. dato il notevole investimento di ore/ettaro che richiede se effettuata a mano nei ripidi pendii, ma tale operazione risulta essere indispensabile per una corretta aerazione della parete vegetativa e quindi rapida asciugatura in caso di frequenti precipitazioni.

Ciò sicuramente influisce positivamente nella lotta alle ampelopatie anche in annate eccezionali come queste, e permette una maggior esposizione del grappolo ai raggi luminosi.

Notevole importanza va data inoltre al fatto che la penetrazione dei prodotti fitosanitari stessi all'interno della parete vegetativa risulta migliore.

La defogliazione in genere può essere effettuata in più epoche:

- in post fioritura può favorire una piccola cascola e quindi la formazione di grappoli più spargoli;
- in pre chiusura del grappolo, può essere utile per la distribuzione di anti-botritici;
- dopo l'invaiaitura inoltre è possibile effettuare interventi più massicci sulle foglie vicine ai grappoli, che al 3°-4° mese di vita hanno ormai espletato la loro funzione nutritiva, favorendo notevolmente ciò che è stato precedentemente citato.

Indispensabile è il mantenimento del rapporto tra superficie fogliare esposta e produttività per ceppo attorno al valore unitario per garantire comunque un apparato fogliare sufficiente.



*Defogliatura*

#### - Diradamento dei grappoli

Anch'essa è una pratica poco utilizzata oggi giorno nella denominazione di origine controllata e garantita del Prosecco, poiché l'elevata produttività del vitigno Glera, accompagnata da una notevole vigoria, assicura quasi ogni anno una buona maturazione dei grappoli emessi. In annate come il 2014 però, dove in cantina il grado zuccherino non superava in molti casi il minimo di legge e l'acidità totale era molto elevata, se fosse stato colto il segnale di difficoltà delle piante nel portare a completa maturazione le notevoli quantità di grappoli,

e fosse stato praticato un leggero diradamento, ovvero l'eliminazione di quelli mal posizionati o colpiti da ampelopatie, il risultato sarebbe stato migliore. L'eliminazione può in genere riguardare dal 30 al 60% dei grappoli ma è dimostrato che non comporta una diminuzione proporzionale della produzione poiché vi è un leggero recupero in peso dei rimanenti per effetto compensativo; la sintesi zuccherina però aumenta notevolmente.



*Diradamento dei grappoli*

## Concimazioni

Con il termine concimazione colturale si intende l'apporto degli elementi nutritivi necessari alla coltura in atto, generalmente attraverso la distribuzione nel terreno, che può essere corretta in caso di carenze da quella fogliare o tramite fertirrigazione. Tale pratica viene comunemente effettuata con regolarità nella zona del Conegliano-Valdobbiadene D.O.C.G., ma prende spesso l'aspetto di un'abitudine volta al mantenimento delle rese produttive senza un costante riferimento alle indispensabili analisi del terreno, usando spesso e volentieri dei preparati multi-elementi che costituiscono un intervento meno mirato alla ricostituzione della fertilità nei confronti delle carenze. Nell'annata 2014 infatti, chi si è affidato alle solite abbondanti concimazioni, soprattutto a base di azoto, può facilmente aver avuto ulteriori squilibri nutrizionali in vigneto, spostati verso l'accrescimento dell'apparato vegetativo piuttosto che sulla maturazione dei grappoli e dei tralci, che nel peggiore dei casi sono rimasti verdi e quindi inutilizzabili per la stagione successiva. L'eccesso di azoto infatti causa un cosiddetto consumo di lusso da parte della pianta che sviluppa notevolmente e più a lungo l'apparato fogliare. Le produzioni inoltre aumentano a discapito della qualità in quanto questo macro elemento tende a ritardare la maturazione sia dell'uva che dei tralci oltre che a rendere la pianta più sensibile alle fitopatie come la botrite.



*Esempio di tralci non agostati*

Negli ultimi anni il viticoltore medio non ha di certo dimenticato la gestione della chioma e sicuramente neanche la corretta concimazione, in quanto la sistemazione dei germogli, le normali cimature, spollonature e scacchiature vengono regolarmente effettuate oltre che ad una pressoché corretta gestione del suolo.

I margini di miglioramento sono tuttavia ancora molti, al fine di superare un ulteriore livello di standard qualitativo per il quale andrebbero prese in considerazione anche le pratiche sopracitate. Esse attualmente vengono tralasciate in quanto non vi è un'effettiva convenienza economica nell'adottarle ed anche perché ad eccezione di quest'anno, l'acidità dei mosti ha sempre costituito un problema di carenza più che di eccesso.

## 3 - L'ACIDITÀ DEI MOSTI

### 3.1 - Gli acidi organici dell'uva

Gli acidi organici dell'uva sono accumulati nei vacuoli delle cellule, soprattutto in quelle della polpa e contribuiscono alla composizione, alla stabilità microbiologica, chimico-fisica e sensoriale dei vini. Essi sono solo in parte liberi nel mosto mentre una parte risulta essere sotto forma di sali, in maggior misura legati al potassio. L'insieme degli ioni  $H^+$  liberati dalla loro dissociazione costituisce inoltre l'acidità reale dei vini espressa con il pH.

Circa il 90% dell'acidità del mosto, proviene da due acidi: il tartarico ed il malico. Il restante 10% è composto da una ventina di acidi, dei quali il più rappresentativo risulta essere l'acido citrico.

A questi tre acidi principali, si possono aggiungere acidi fenolici della serie cinnamica (caffeico, p-cumarico e ferulico) esterificati con una funzione alcolica dall'acido tartarico (caffeico tartarico, p-cumaril tartarico e ferulil tartarico).

Il clima condiziona molto l'acidità del mosto, per cui questa cresce all'aumentare della latitudine e dell'altitudine. Nei climi caldi, infatti, il forte calore facilita l'ossidazione degli acidi nel corso della maturazione dell'uva, per cui i vini diventano "piatti" al gusto.

Gli acidi, come precedentemente accennato, si trovano sia sotto forma dissociata che indissociata, secondo un equilibrio che dipende da numerosi fattori; come il pH del mosto, la pKa specifica di ogni acido ed altri ancora.

Infatti, tutti gli acidi possiedono un carattere acido, espresso dal loro pKa, che può essere più o meno alto e che determina il loro livello di salificazione nel vino. L'acidità, intesa come pH, ha effetti sulle caratteristiche organolettiche e sulla stabilità del vino. Essa influenza:

- la crescita dei batteri (a pH basso non si sviluppano) ;
- la solubilità dei tartrati;
- gli equilibri dell'anidride solforosa che ha effetto antisettico;
- lo stato colloidale delle proteine;
- l'azione degli enzimi;
- la polimerizzazione dei pigmenti;
- la tonalità e l'intensità colorante dei vini rossi;
- i fenomeni di ossidazione dei polifenoli;
- la formazione di esteri;
- le reazioni durante l'invecchiamento;
- la percezione gustativa.

La somma delle funzioni acide libere costituisce invece l'acidità totale di una soluzione che può essere facilmente determinata tramite titolazione (acidità di titolazione). In enologia essa viene espressa in g/l di acido tartarico, ovvero la quantità di quest'ultimo da aggiungere ad un litro d'acqua per ottenere la stessa titolazione.

Durante la fermentazione i lieviti e i batteri formano inoltre degli altri acidi:

- acido piruvico: fa parte del metabolismo cellulare (è ridotto in acido lattico dai batteri). In seguito alla decarbossilazione da etanale (aldeide acetica), se ridotto forma Alcol etilico, se ossidato acido acetico;
- acido succinico: presente in concentrazione di circa 1 g/l. È coinvolto nel ciclo di Krebs e dà un sapore salato-amaro;
- acido acetico: non è presente nell'uva sana. Esso è prodotto o dai lieviti all'inizio della fermentazione oppure dai batteri lattici durante la fermentazione malolattica ed è il precursore di esteri acetati.
- acido lattico: è formato dai batteri lattici durante la fermentazione malolattica, in quantità fino a 3 g/l.
-



### 3.1.1 - ACIDO TARTARICO

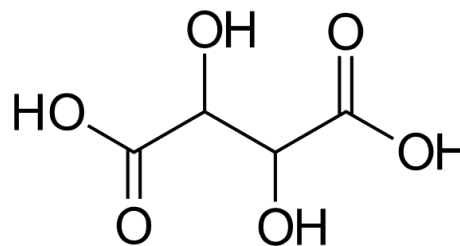
È un acido bicarbossilico, generalmente sintetizzato dalla pianta a partire dal glucosio (non è quindi di origine fermentativa), che generalmente non viene respirato, la vite tende infatti a salificarlo, specie in autunni piovosi; il suo consumo si verifica a temperature superiori ai 35 °C.

L'acido tartarico (HTH), presenta una funzione acida in posizione 1, l'altra in posizione 4 e risulta essere uno degli acidi più importanti dei mosti e dei vini oltre che quello più forte e maggiormente dissociato, pur essendo debole.

Produce sali poco solubili, in quanto si salifica con lo ione  $K^+$  portando alla formazione di composti che precipitano come sostanze cristalline causando l'instabilità del vino. Nei mosti da uve prodotte in vigneti delle zone settentrionali la sua concentrazione supera spesso 6 g/L, mentre nei mosti delle regioni meridionali non supera 2-3 g/L, in quanto è più intensa la sua respirazione per le elevate temperature a cui sono esposti i grappoli.

È l'acido più presente nel primo periodo di sviluppo della bacca e si accumula velocemente nella fase erbacea, durante la maturazione invece rimane pressoché costante.

L'HTH è soggetto a due dissociazioni, nella prima assume la forma di ione bitartrato ( $HT^-$ ) e nella seconda di ione tartrato ( $T^{2-}$ ), in equilibri diversi a seconda del pH della soluzione. La prima dissociazione, con una  $pK_a$  di 2,97 determina a pH 3 circa del vino una dissociazione del 50% circa che difficilmente prosegue in quanto la  $pK_a$  del bitartrato è di 4,05. Le costanti di dissociazione possono però variare in funzione della temperatura e del grado alcolico.



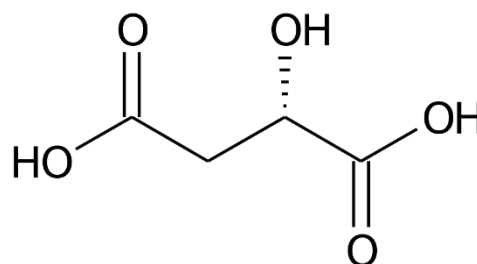
Formula chimica dell'acido L (+) - tartarico

### 3.1.2 - ACIDO MALICO

È anch'esso un acido bicarbossilico ed è presente nel mosto sotto forma levogira (L-).

La quantità è variabile in base alle aree viticole, 4-6 g/L nelle zone settentrionali e 1-2 g/L nel meridione. Durante la fase erbacea, l'acido viene accumulato come riserva energetica e la concentrazione diminuisce durante la maturazione, perché è usato come substrato di respirazione. Anch'esso possiede due costanti di dissociazione, la  $pK_{a1}$  è di 3,46 mentre la  $pK_{a2}$  è di 5,05, ciò determina che al pH del vino esso sia presente prevalentemente in forma libera, rispetto allo ione malato.

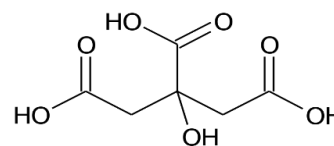
Un'eccessiva quantità di questo acido nelle bacche è indice di scarsa maturazione e la sua presenza nel vino dà la sensazione di asprezza; è invece indispensabile nei vini bianchi, specialmente ottenuti da vitigno Glera in quanto conferisce l'immane aroma di mela verde e di freschezza.



Formula chimica dell'acido L (-) - malico

### 3.1.3 - ACIDO CITRICO

È un acido tricarbossilico, presente in modeste quantità nelle bacche, mentre è abbondante nelle radici. Può essere degradato dai batteri lattici durante la fermentazione malolattica con formazione di acido acetico.



Formula chimica dell'acido citrico

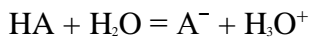
## 4 - pH

Il pH o acidità reale, quantifica gli ioni  $H^+$  liberati in soluzione e dipende dalla capacità di dissociazione degli acidi.

Questa peculiarità è presente in acidi non salificati, se al contrario sono salificati non sono capaci di liberare  $H^+$ , in quanto lo ione è stato sostituito dal  $K^+$  o  $Ca^+$ .

Il pH dal punto di vista matematico è definito come logaritmo negativo di base dieci applicato alla concentrazione in ioni idrogeno associati a molecole d'acqua (ioni ossonio,  $H_3O^+$ ), di una soluzione conduttrice elettrica.

IL pH si fonda sugli equilibri di dissociazione dei diversi acidi del vino, per una data temperatura e per una data pressione:



La produzione di ione idrogeno è espressioni del carattere acido della molecola HA, la cui dissociazione è funzione del valore della costante di equilibrio:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Se la  $K_a$  è alta, l'equilibrio è rivolto a destra (è alto il grado di dissociazione, quindi si ha un acido forte). Il pH dei mosti e dei vini varia tra 2.8 e 4.0, questa variazione dipende dalla maturazione (diminuisce con il proseguire della maturità), dal vitigno, dalla produzione per ceppo, dall'andamento stagionale e dalla composizione minerale del terreno.

Il pH durante la vinificazione varia in funzione della quantità di etanolo presente, della precipitazione dei sali, del consumo di acido malico e amminoacidi, della produzione di acido succinico e dell'esterificazione parziale dell'acido tartarico.

Il pH influenza inoltre la solubilità dei sali tartarici, in particolare il bitartrato di potassio, il tartrato di calcio e il sale doppio tartrato malato di calcio.

I vini sono delle miscele di acidi deboli più o meno dissociati in funzione delle loro  $pK_a$ , nell'uva sono presenti tutti acidi deboli: tartarico, malico e citrico, ma il tartarico è (tra i tre), quello più forte, ed avrà la precedenza nelle reazioni di salificazione.

I mosti e i vini sono poi soluzioni "tampone", sono cioè soluzioni di acidi deboli in presenza dei loro sali, in cui l'aggiunta di quantità limitate di acidi o di base, provocano una variazione limitata del valore del pH. Il valore del pH di una soluzione costituita da un acido monobasico debole (HA) e da un suo sale con una base forte segue l'equazione di Henderson-Hasselbalch:

$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$	→ Concentrazione dell'acido salificato
	→ Concentrazione dell'acido sotto forma libera

Il potere tampone nei riguardi degli acidi e delle basi conferisce ai vini stabilità fisico-chimica, microbiologica e sensoriale. Il potere tampone  $\beta$  è definito per mezzo della relazione:

$$\Delta B \setminus \Delta pH = 2,303 \cdot \frac{\text{Acidità totale} \cdot \text{Alcalinità delle ceneri}}{\text{Acidità totale} + \text{Alcalinità delle ceneri}}$$

È una formula che nasce da un approccio matematico molto preciso, ma che poi nel vino deve essere adattata utilizzando un parametro, l'alcalinità delle ceneri, non di veloce determinazione e suscettibile ad errori dovuti alla manualità del metodo.

L'alcalinità delle ceneri si ottiene per calcinazione (a 550 °C in muffola) del campione che allontana (per reazione tra l'ossigeno ed i vari componenti chimici) tutti i composti organici come gas, acqua e CO<sub>2</sub>; rimane un residuo in cui i sali organici sono presenti come carbonati. Tale residuo viene ripreso in acqua e titolato con un acido forte.

L'alcalinità delle ceneri esprime la frazione salificata degli acidi nei mosti/vini e sommata all'acidità titolabile (che rappresenta invece la frazione di acidi liberi) dà la quantità totale di acidi presenti nel campione.

## 5 - PRECIPITAZIONI DEI SALI NEL VINO

La precipitazione dei sali oltre che ad avere un effetto chimico-fisico, influisce anche nella percezione organolettica del vino specie se si verifica la presenza di un deposito sul fondo delle bottiglie. Essa potrebbe infatti avere un'influenza negativa sul giudizio qualitativo del vino destando inoltre sospetti nel consumatore che può ricondurla ad eventuali sofisticazioni.

Il mosto contiene una concentrazione elevata di ioni K<sup>+</sup> e di acido tartarico (HTH), che nel vino formano il bitartrato di potassio, KHT. Il bitartrato

di potassio presenta differenti solubilità a seconda delle temperature e del grado alcolico, esso infatti tende a precipitare spontaneamente in zone fredde dove lo shock termico determina una diminuzione della solubilità, mentre nelle zone calde tende a rimanere più facilmente in soluzione.

La precipitazione è legata alla formazione di cristalli, che si vengono a creare in due fasi continue. La prima di queste fasi è la **nucleazione**, che consiste nella formazione di una germa di solido. Dopo la sua formazione si attaccano ad essa altre molecole e si innesca il processo di **accrescimento dei cristalli**, il quale richiede energia in quantità minore rispetto alla prima fase.

La nucleazione, avviene in condizioni di sovrasaturazione o può derivare dall'abbassamento della temperatura e può essere generalmente di due tipi:

- primaria : comparsa spontanea di nuclei (come avviene nel caso della “stabilizzazione lunga”, fenomeno lento che porta a grossi cristalli)
- secondaria (o indotta) : indotta da discontinuità presenti nella soluzione. A sua volta la nucleazione secondaria può essere:
  - omogenea: indotta da cristalli aggiunti della stessa specie del sale della soluzione, caso della cosiddetta “stabilizzazione corta” con aggiunta di germi di KTH esogeni;
  - eterogenea: indotta da materiali diversi, caso dei vini spumanti nei quali la presenza di micro cavità sulle particelle solide in sospensione può provocare la formazione di bolle ed il fenomeno del “gerbage”.

La nucleazione primaria in una soluzione sovrasatura avviene con difficoltà perché richiede l'energia necessaria alla formazione di una interfaccia solido/liquido (energia di superficie interfacciale).

Il raggio critico o di stabilità del nucleo rappresenta inoltre il raggio al di sopra del quale si ha la condizione di stabilità e di esistenza del nucleo, in quanto l'energia libera del sistema fase



*Precipitazione di sali dell'acido tartarico*

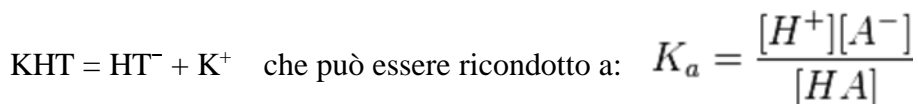
solida/fase liquida diminuisce costantemente. Se il nucleo ha un raggio inferiore al raggio critico, si verifica la sua ridissoluzione.

Al pH dei vini, tenuto conto della presenza di  $K^+$  e  $Ca^{2+}$ , l'acido tartarico si salifica nelle forme:

- bitartrato di potassio (KHT) ;
- tartrato neutro di potassio (KTK) ;
- tartrato neutro di calcio (CaT);
- tartrato doppio di potassio e di calcio;
- sale misto tartrato malato di calcio.

Il KHT è solubile in acqua e poco solubile in soluzioni idroalcoliche ed è spesso presente in quantità superiori al limite di solubilità. Il CaT risulta invece essere praticamente insolubile.

Per sapere quanto sale è presente in una determinata soluzione, una volta raggiunto l'equilibrio ad una certa T si può scrivere la seguente reazione per calcolare il prodotto delle concentrazioni:



Anche per questo tipo di equilibrio, tra un solido ed una soluzione, vale la legge di azione di massa e in questo caso si potrà scrivere come sopra. Dato che la concentrazione del sale solido residuo, non sciolto, rimane costante, si può inglobare nella costante  $K_a$ , definendo una nuova costante (**PS**) come segue:  $PS = [K^+] \cdot [HT^-]$

Questa nuova costante, ottenuta moltiplicando tra loro le concentrazioni delle specie ioniche disciolte, in equilibrio, viene definita Prodotto di Solubilità (**PS**), che (a temperatura costante) dipende solo dal tipo di solvente e dal tipo di soluto. Nel caso del vino il valore del prodotto di solubilità viene modificato dalla temperatura, dal grado alcolico e dall'estratto. In generale si può dire che il valore del prodotto di solubilità o, per essere più chiari, la solubilità massima del bitartrato:

- a) aumenta all'aumentare della temperatura;
- b) diminuisce con l'aumentare del grado alcolico e dell'estratto secco.

Si definisce Prodotto di Concentrazione (**PC**), invece, il prodotto tra le concentrazioni reali degli ioni in una certa soluzione. Nel caso del vino, il prodotto di concentrazione del Bitartrato di Potassio sarà:  $PC = [K^+] \cdot [HT^-]$

Il PC è, quindi, una grandezza capace di fornire, in modo immediato, la stima del grado di saturazione di una soluzione. Si tratta di un dato sperimentale, misurato in un determinato momento per una certa soluzione, che quindi non è soggetto a nessuna variabile. Quando questo valore sperimentale viene confrontato con il valore teorico del Prodotto di Solubilità alla stessa temperatura fornisce l'informazione precisa sul grado di saturazione della soluzione in esame. In altre parole, data una certa soluzione ad una determinata temperatura T, si potranno verificare tre casi:

- $PC < PS$  la soluzione è insatura;
- $PC = PS$  la soluzione è satura;
- $PC > PS$  la soluzione è soprassatura.

Nel caso si abbia una soluzione soprassatura, ci si dovrà aspettare una separazione delle fasi, ed in genere una precipitazione del sale in eccesso, precipitazione che continuerà fino a quando non si sarà ripristinato l'equilibrio, e quindi l'uguaglianza:  $PC = PS$ .

Altro aspetto da tenere in considerazione per la stabilità tartarica è certamente la temperatura di saturazione (**TS**), ovvero la temperatura alla quale una soluzione presenta un prodotto delle concentrazioni (PC) uguale al prodotto di solubilità (PS). Se la temperatura del vino è maggiore della TS, la soluzione è sotto satura; se la temperatura del vino è minore della TS, la soluzione è soprassatura.

In un vino, il prodotto delle concentrazioni, può essere inoltre superiore a quello di solubilità, senza manifestare evidenti precipitazioni saline in quanto la difficoltà di nucleazione, è incrementata dalla presenza di macromolecole che inibiscono il fenomeno dell'ingrossamento dei nuclei e della cristallizzazione del KHT. Queste molecole, chiamate "colloidi protettori", sono le proteine, i tannini condensati e i polimeri glucidici come le pectine e le gomme, cioè i poliosidi neutri, polimeri più complessi come le glicoproteine quali le mannoproteine che hanno origine dai lieviti. I colloidi protettori hanno un diverso effetto sulla stabilizzazione tartarica dei vini, infatti i vini rossi, più ricchi in composti fenolici rispetto ai bianchi, si avvantaggiano di un effetto inibitore dovuto ai tannini condensati.

## **6 - TECNICHE DI STABILIZZAZIONE**

Per preservare i vini dalle precipitazioni dei sali dell'acido tartarico esistono due tipi fondamentali di tecnologie che si rifanno al fenomeno della cristallizzazione a freddo; si tratta della stabilizzazione lunga e della stabilizzazione corta. Oltre a queste tecniche si può impedire la precipitazione dei sali attraverso l'aggiunta di inibitori di cristallizzazione, quale l'acido metatartarico e le mannoproteine estratte dal lievito.

La tecnica di stabilizzazione lunga prevede una nucleazione spontanea e la velocità di crescita è lenta ma conduce alla formazione di pochi e grossi cristalli.

Mentre la stabilizzazione corta può essere statica o dinamica, si salta lo stadio lento della nucleazione primaria, a vantaggio di una nucleazione secondaria e rapida, indotta attraverso una consistente aggiunta di piccoli cristalli di bitartrato esogeno (max. 4 g/L), che incrementano sensibilmente lo stato di sovrasaturazione. Nella pratica vengono usati per la nucleazione piccoli cristalli di bitartrato esogeno di granulometria inferiore a 40 µm.

Il vino da sottoporre al trattamento di refrigerazione deve essere limpido e non deve contenere lieviti e batteri, come spesso avviene nel caso dei vini conservati in vasi vinari di grandi volumi.

### **6.1 - Stabilizzazione a freddo di lunga durata**

È la tecnica tradizionale di stabilizzazione dei vini nei riguardi delle precipitazioni di bitartrato di potassio. L'abbassamento della temperatura può essere più o meno rapido e può essere progressivo se la refrigerazione è effettuata per mezzo di una candela refrigerante immersa nella vasca.

Un raffreddamento più rapido permette una precipitazione più completa del KHT sotto forma di cristalli di piccole dimensioni. I vini bianchi sono mantenuti a temperature inferiori allo zero per 8-10 giorni, i rossi da una a più settimane. Per i vini rossi la stabilizzazione lunga è spesso causa di una perdita di colore (DO a 520 nm), per la presenza di sostanze coloranti instabili.

### **6.2 - Stabilizzazione a freddo di breve durata processo per contatto statico**

Questa tecnica ha il grande vantaggio di ridurre il trattamento di refrigerazione del vino ad una durata di 4 ore e a volte meno per i vini bianchi. La temperatura del vino è mantenuta a valori di 0 °C, limitando così il consumo di frigoriferie. Si utilizza un vaso vinario termicamente isolato, chiamata cristallizzatore, a fondo conico, munita di scarico per eliminare l'eccesso di cristalli alla fine del ciclo. Le prestazioni di un tale trattamento di stabilizzazione corta sono realizzate grazie ad un inasemamento massiccio di KHT (400 g/hl). Questa notevole massa di cristalli, di piccola granulometria iniziale, deve essere mantenuta necessariamente in sospensione per mezzo di un agitatore, evitando ogni aerazione. Quando la stabilizzazione è avvenuta, si arresta l'agitazione per lasciare sedimentare la maggior parte del KHT nel fondo conico del cristallizzatore.

### **6.3 - Stabilizzazione a freddo di breve durata processo per contatto in regime dinamico**

Diversamente dalla tecnica precedente i tempi di contatto dei cristalli con il vino e la durata del trattamento sono definiti dal tasso di alimentazione in rapporto al volume del cristallizzatore.

### **6.4 - Scambio ionico**

Il sistema si basa sulla sostituzione degli ioni, ed è costituito da resine che contengono nelle superfici gruppi chimici funzionali che sostituiscono gli ioni. Di solito viene attratto lo ione  $K^+$  che viene sostituito con altri ioni di uguale valenza. Il vino, dopo il trattamento, ha una maggiore stabilità, ma presenta alterazioni organolettiche. Il trattamento è vietato dall'UE e comporta un aumento dell'acidità totale assieme ad una diminuzione della concentrazione di  $K^+$  e del pH.

### **6.5 - Elettrodialisi**

È un sistema più evoluto. Si utilizzano delle membrane che lasciano passare in modo selettivo cationi o anioni a causa della presenza di un campo elettrico. I cationi si spostano verso il catodo e gli anioni si spostano verso l'anodo; così facendo il vino si impoverisce di cationi come il  $K^+$  che viene allontanato dalla soluzione. La concentrazione di  $K^+$  che si vuole togliere la si può scegliere perché la tecnica è modulabile. Il sistema è attualmente permesso dall'UE ma poco utilizzato per gli elevati costi e consumi idrici.

### **6.6 - Addizione di prodotti inibitori di cristallizzazione**

Ai colloidi protettori si attribuisce l'effetto di protezione per la formazione di un rivestimento alla superficie delle particelle dei colloidi che ne impedisce l'aggregazione. I colloidi protettori hanno una duplice caratteristica, in contraddizione tra loro; quella di venire adsorbiti sulle particelle e quella di estendersi nella soluzione quanto più possibile, allo scopo di impedire il contatto tra le diverse particelle colloidali. La stabilità è assicurata quando il polimero è presente in concentrazione sufficiente per ricoprire la totalità della superficie delle particelle del colloide instabile. I vini contengono sostanze mucillaginose che agiscono da colloidi protettori. Il fenomeno è ben conosciuto nei vini rossi, la cui sostanza colorante colloidale ed i tannini si oppongono alla precipitazione dei sali dell'acido tartarico.

Particolare attenzione va posta alle filtrazioni strette in quanto queste sostanze vengono eliminate, con effetti anche sulle caratteristiche sensoriali dei vini.

- **Acido meta-tartarico**: è il prodotto più utilizzato per la stabilizzazione tartarica; esso si rivela molto efficace, ma la sua stabilità nel tempo è limitata.

È un poliesteri originato dall'esterificazione intramolecolare dell'acido tartarico, di una funzione acida di una molecola e una funzione alcolica secondaria di un'altra, nella misura minima del 40%. Esso è utilizzabile alla dose massima di 10 g/hl per evitare le precipitazioni dei sali dell'acido tartarico. L'acido agisce opponendosi all'ingrossamento dei germi submicroscopici che costituiscono il punto di partenza della formazione dei cristalli. Le grosse molecole non cristallizzabili di acido meta-tartarico si sostituiscono a quelle del KHT nel corso della costruzione del cristallo, bloccando il fenomeno dell'apporto di molecole di bitartrato e l'ingrossamento del cristallo.

Un aspetto importante da tenere in considerazione nell'impiego dell'acido meta-tartarico in enologia è l'instabilità delle sue soluzioni, in funzione del tempo e della temperatura (in quanto si idrolizza), che possono privare il vino della sua protezione.

- **Mannoproteine**: da studi effettuati da diversi autori sembra che agiscano da colloidi protettori e inibiscano la cristallizzazione. I vini mantenuti sui lieviti possono arricchirsi di mannoproteine

e presentano una elevata stabilità. Le mannoproteine attualmente disponibili in commercio sono ottenute per digestione delle pareti del lievito per mezzo di un preparato industriale di  $\beta$  (1-3) e  $\beta$ (1-6) - glucanasi. I prodotti ottenuti inibiscono le precipitazioni tartariche nei vini bianchi, rossi e rosati grazie a proteine di massa molecolare media, di circa 40 kDa. Si ottiene un preparato industriale purificato di mannoproteine delle pareti delle cellule del lievito; esso si presenta sotto forma di una polvere bianca, perfettamente solubile, inodore, insapore e si può sciogliere direttamente nel vino. Le mannoproteine permettono di inibire la cristallizzazione di KHT a dosi comprese fra il 15 e 25 g/hl. Le mannoproteine sono stabili e il loro effetto protettore nei confronti delle cristallizzazioni tartariche è durevole nel tempo.

- **Carbossimetilcellulosa**: questa sostanza apporta delle cariche negative nel vino e si comporta da colloide protettore impedendo l'accrescimento dei cristalli; scambiando gli ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , ha quindi l'effetto di sottrarre  $\text{K}^+$  che non andranno più a salificare.

- **Gomma arabica**: è un prodotto naturale perfettamente neutro al gusto; deriva dalla essudazione naturale o dallo scortecciamento manuale dei rami di alcuni alberi appartenenti alla famiglia delle Acacie, tra queste la più utilizzata è l'acacia Verek.

La gomma arabica è un colloide macromolecolare costituito da un polisaccaride di peso molecolare dell'ordine di 106; Per idrolisi acida esso libera D-galattosio (40-45 %), L-arabinosio (25-30%), L-ramnosio (10-15%) ed acido D-glucuronico. La catena principale è costituita da D-galattosio.

Il polisaccaride risulterebbe associato ad una frazione proteica.

## 7 - DISACIDIFICAZIONE CHIMICA

La disacidificazione è una pratica enologica che prevede l'abbassamento, (grazie a diverse tecniche), dell'acidità totale di un vino ed un innalzamento quindi del pH; è una pratica molto interessante per le annate di scarsa maturazione delle uve e forte acidità dei mosti, soprattutto nei casi in cui la fermentazione malolattica non può essere presa in considerazione per differenti motivi (nel vitigno Glera altera negativamente il profilo aromatico).

I parametri da prendere in considerazione per valutare il miglioramento organolettico di un vino legato ad una disacidificazione sono l'abbassamento dell'acidità totale, l'aumento del pH, la salificazione degli acidi e la loro precipitazione. Il pH è rappresentativo nei confronti dell'acidità reale ma gli altri parametri hanno ugualmente una grossa influenza a livello organolettico. Gli acidi invece non forniscono tutti la stessa sensazione gustativa, per esempio l'acido malico ha un sapore acido più persistente del tartarico mentre il potere tampone sembra essere responsabile della persistenza della sensazione acida globale.

La disacidificazione è regolamentata dal Reg. CE 606/2009 in quanto non è possibile modificare molto le caratteristiche di un prodotto al fine di salvaguardarne la genuinità, è possibile infatti disacidificare il vino per un massimo di 13,3 meq di acido tartarico, corrispondenti ad 1 g /l (per la zona C2).

Il Reg. CE 606/2009 prevede, inoltre, che per la disacidificazione vi sia una restrizione delle sostanze permesse al fine di un'ulteriore tutela qualitativa, le principali sono:

- Tartrato neutro di potassio.
- Bicarbonato di potassio.
- Carbonato di calcio contenente eventualmente piccoli quantitativi di sale doppio di calcio degli acidi L (+) tartarico e L (-) malico.
- Tartrato di calcio.
- Acido L (+) tartarico.

- Un preparato omogeneo di acido tartarico e di carbonato di calcio in proporzioni equivalenti e finemente polverizzato.

I disacidificanti più comuni e reperibili nel mercato però sono:

- bicarbonato di potassio:  $\text{KHCO}_3$  (1 mole = 100 g): 1 g/L abbassa l'acidità totale di 0,75 g/L in HTH;
- carbonato di calcio:  $\text{CaCO}_3$  (1 mole = 100 g): 1 g/L abbassa l'acidità totale di 1,5 g/L in HTH;
- tartrato neutro di potassio: KTK (1 mole = 226 g): 1 g/L abbassa l'acidità totale di 0,64 g/L in HTH.

Ricordiamo che i sali che si formano hanno diversi gradi di solubilità nei vini:

- ✓ il KTH è solubile in acqua (a 20 °C  $s = 5,7$  g/L), insolubile in alcol (a 10 °V/V e 20 °C  $s = 2,9$  g/L) e tanto più insolubile quanto più si abbassa la temperatura del mezzo;
- ✓ il CaT è sempre insolubile e poco influenzato dalla temperatura o dal grado alcolico del mezzo;
- ✓ il KTK è sempre solubile;
- ✓ i sali dell'acido malico sono generalmente solubili;
- ✓ il tartrato-malato di calcio è insolubile in mezzo alcolico.

## TEORIA DELLA DISACIDIFICAZIONE CHIMICA

La disacidificazione chimica consiste nell'additivare un disacidificante al vino che conseguentemente salifica una o più molecole di acido (quasi esclusivamente tartarico), Il quale precipita aiutato anche dall'abbassamento della temperatura, diminuendo l'acidità totale.

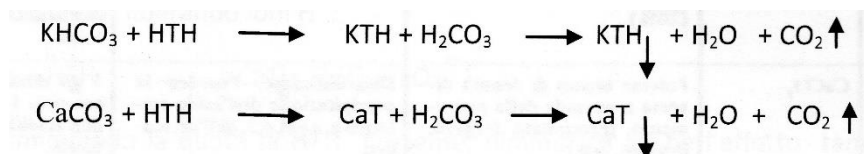
Lo scopo principale della disacidificazione non è però quello di agire sull'acidità totale bensì sul pH: è infatti l'acidità reale a dare la sensazione acida alla degustazione e ad influenzare le proprietà enologiche del vino. Quindi è di conseguenza necessario, considerare l'effetto tampone presente nel mezzo, e poiché il potere tampone dei vini è minore di quello dei mosti, risulta più semplice (e prevedibile) operare sui primi rispetto ai secondi.

I disacidificanti più utilizzati sono:

### I carbonati

L'uso del  $\text{KHCO}_3$  e del  $\text{CaCO}_3$  determina due tipi di effetti, contrastanti tra loro:

1) il primo è la reazione di neutralizzazione dell'HTH che si realizza con sali (quali i carbonati) che producono acido carbonico, acido che si scompone poi in acqua e anidride carbonica allontanando così dal mezzo gli idrogenioni  $\text{H}^+$



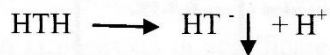
Questa neutralizzazione, diminuendo la concentrazione di HTH libero, determina un aumento del rapporto  $[\text{A}^-]/[\text{HA}^-]$  (dove  $\text{A}^- = \text{HT}^-$  e  $\text{HA}^- = \text{HTH}$ ) dell'equazione di Henderson-Hassembach sul

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}^-]}$$

Il log tende a diventare positivo e perciò il pH aumenta;



2) il secondo effetto è la precipitazione dei sali insolubili che la disacidificazione produce (KTH e CaT) e che ha un effetto opposto alla neutralizzazione, cioè tende ad abbassare il pH del mezzo. La sottrazione dall'equilibrio degli ioni  $HT^-$  dovuta alla salificazione, sposta infatti l'equilibrio stesso a destra verso una maggiore liberazione di ioni  $H^+$ , con conseguente diminuzione del pH:



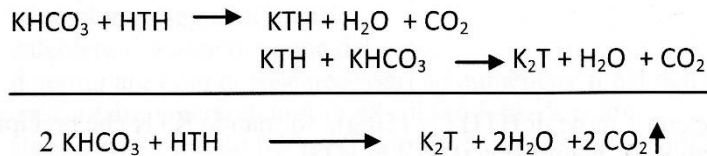
Ciò determina il calo della  $[A^-]$  cioè di  $HT^-$  e diminuisce anche il rapporto  $[A^-]/[HA]$  (dove  $A^- = HT^-$  e  $HA = HTH$ ) per cui il pH diminuisce secondo l'equazione:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

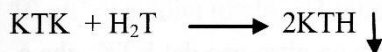
In realtà l'effetto della neutralizzazione è maggiore di quello della precipitazione e si traduce in un aumento del pH. Va poi considerata l'influenza del mezzo alcolico e ionico del vino sulle costanti di dissociazione degli acidi; gli effetti delle precipitazioni sono massimi nel vino a  $pH = 4$  (in acqua lo sarebbero a  $pH = 3,6$ ), valore al quale si ha la massima concentrazione possibile delle forme salificate in soluzione (cioè dello ione  $HT^-$ ). A  $pH$  inferiori tali effetti si rendono evidenti solo dopo stabilizzazione a freddo, soprattutto nel caso in cui a precipitare sia KTH (il CaT è insolubile indipendentemente dal  $pH$  o dalla temperatura).

### **KHCO<sub>3</sub>**

La reazione svolta dal bicarbonato di potassio è la seguente:



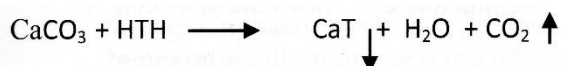
Il KTK è in effetti un sale solubile, ma dissociandosi libera il potassio che forma il KTH insolubile.



In via teorica, quindi: 2 moli di  $KHCO_3$  (cioè  $2 \cdot 100 \text{ g/mol} = 200 \text{ g}$ ) neutralizzano 1 mole di HTH (150 g), per cui eseguendo una proporzione:  $200 \text{ g di } KHCO_3 : 150 \text{ g di HTH} = 1 \text{ g di } KHCO_3 : X \text{ g di HTH}$  Si ricava  $X = 0,75 \text{ g}$ . Cioè 1 g di  $KHCO_3$  neutralizza 0,75 g di HTH. Per rendere effettiva la precipitazione è necessario raffreddare a  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$  per alcuni giorni (ovvero eseguire una stabilizzazione tartarica) che può effettivamente allontanare dagli equilibri il KTH, sale poco solubile in ambiente alcolico ma che tende a stare in sovrassaturazione nel vino precipitando molto lentamente.

### **CaCO<sub>3</sub>**

La reazione svolta dal carbonato di calcio è la seguente:



In via teorica, quindi: 1 mole di  $CaCO_3$  (cioè 100 g) neutralizzano 1 mole di HTH (150 g), per cui eseguendo una proporzione:



caso l'acidità totale diminuirà di  $20,12 \cdot 0,075 = 1,51$  g/L e passerà quindi da 13 g/L a 11,49 g/L. Anche portando il pH al valore assurdo di 3,9 si avrebbe ancora un'acidità totale di 9,23 g/L. La disacidificazione del vino va fatta dunque in funzione del pH che si vuole ottenere e non in base al valore dell'acidità totale.

### **Metodi per la disacidificazione chimica**

1) Metodo che considera l'effetto tampone dei vini.

Si seguono i seguenti punti:

- a. calcolare il potere tampone del vino;
- b. determinare i mq di base necessari ad aumentare il pH dell'entità voluta;
- c. trasformare i meq ottenuti in g/L di prodotto da usare
- d. stabilizzare a freddo ( $-5$  °C per 7 giorni circa) se si usa il  $\text{KHCO}_3$  (nel caso del  $\text{CaCO}_3$  la precipitazione è quasi immediata).

2) Metodo pratico di cantina (non considera direttamente il potere tampone e solo indirettamente, per assaggio, il pH).

Si eseguono delle prove preliminari su un campione di vino (1 o 2 litri) con diverse quantità (determinate dall'esperienza) di disacidificante (es: 0,5 -1-1,5-2 g/L), considerando che, teoricamente, per abbassare di 1 g/L l'acidità totale servono 1,33 g /L di  $\text{KHCO}_3$ , oppure 0,67 g/L di  $\text{CaCO}_3$ . Si lascia riposare a  $-5$  °C per 7 giorni circa se si usa il  $\text{KHCO}_3$ , oppure una decina di giorni a temperatura di cantina se si usa il  $\text{CaCO}_3$ .

Alla fine del periodo trascorso si analizza il vino e si degusta.

3) Metodo pratico di cantina: taglio con vini meno acidi.

## **8 - PROVA DI MICRO DISACIDIFICAZIONE CHIMICA CON VERIFICA DEGLI EFFETTIVI RISCONTRI ORGANOLETTICI SUL VINO PROSECCO**

Lo scrivente ha condotto durante l'anno scolastico 2014/2015 una prova di micro disacidificazione al fine di ripristinare l'equilibrio gustativo di una base spumante Prosecco proveniente dall'azienda vitivinicola di famiglia.

La prova è stata effettuata sfruttando l'azione di additivi disacidificanti diversi, alla temperatura di conservazione del prodotto.

### **8.1 - SCOPO**

Lo scopo è stato quello di ripristinare l'equilibrio gustativo della base spumante Prosecco che durante l'annata 2014/2015 presentava un'elevata acidità totale. Il vino è stato prelevato dall'azienda di famiglia e la prova è stata effettuata nel periodo pre-natalizio in quanto le vendite di vino, anche sfuso in damigiana o in cisterna (ad aziende spumantistiche), stavano per cominciare e vi era la necessità di avere un prodotto con acidità minore, che non fosse troppo diverso dalle precedenti annate.

Poiché al diminuire dell'acidità totale si assiste ad un aumento del pH, sono state scelte quantità di disacidificanti tali da garantire un abbassamento dell'acidità totale di circa 1 g/L, in modo comunque da mantenere un pH la soglia massima 3,35.

Il limite della soglia di pH da non superare mi è stato consigliato dall'enologo della cantina dove ho svolto la mia attività di stage in quanto i migliori risultati per la spumantizzazione con il metodo Charmat su vino prosecco, si ottengono secondo lui entro questo valore grazie a diversi fattori, come il dosaggio di SO<sub>2</sub> o l'equilibrio gustativo stesso.

Partendo inoltre dal presupposto che qualsiasi intervento correttivo volto a ridurre l'acidità di un vino, può avere notevoli conseguenze negative sull'armonia e sull'intensità aromatica, le prove che ho effettuato sono state proposte ad un panel di degustazione scolastico composto dai miei compagni di classe, al fine di determinare l'intervento correttivo ed il disacidificante migliore.

### **8.2 - DISACIDIFICANTI:**

I disacidificanti permessi per la zona viticola C2 sono sostanzialmente molti e di costo molto diverso; per lo svolgimento di questa prova i criteri utilizzati nella scelta dell'additivo sono stati:

- alterazione olfattivo-gustativa minore possibile al di fuori della diminuzione della sensazione acida;

- evitare l'insorgere di altri problemi nelle lavorazioni successive.

Sulla base di tali presupposti, dai disacidificanti più comuni e reperibili sul mercato come il bicarbonato di potassio (KHCO<sub>3</sub>), il tartrato neutro di potassio (KTK) ed il carbonato di calcio (CaCO<sub>3</sub>), è stato scartato l'ultimo in quanto tale trattamento può arricchire il vino di calcio, cosa mai gradita dall'enologo per gli intorbidamenti che da ciò possono conseguire.

Sono stati quindi scelti gli altri due (KTK e KHCO<sub>3</sub>), con i quali è stata fatta una prova ciascuno, con quantità tali da garantire gli obiettivi prefissati. In una terza prova invece sono stati aggiunti tutti e due gli additivi a metà dose rispetto alle precedenti due, ed è stata infine creata una micro massa senza aggiunte, per poter avere un testimone da confrontare con le altre.

Per la determinazione delle quantità di disacidificante da utilizzare sono state effettuate però delle precedenti prove pratiche di cantina che, pur essendo empiriche, si sono rivelate semplici ed efficaci.

Ciò è stato a mio avviso indispensabile, in quanto gli equilibri della soluzione vino non sempre rientrano esattamente nei parametri teorici ed è stato interessante notare come appunto

additivando diverse quantità di disacidificante allo stesso vino, i risultati si siano leggermente scostati dai dati teorici, anche se di poco.

Tuttavia dalla media matematica delle prove precedentemente effettuate si è verificato che:

1 g/L KTK           pH +0,05/0,06  
                          acidità -0,50/0,60 g/L

1g/L di  $\text{KHCO}_3$    pH +0,10/0,12  
                          acidità -1,00/1,20 g/L



*Disacidificanti e contenitori*

di conseguenza le prove da disacidificare, con gli obiettivi prefissati, sono state così create:

- 1 – Tal quale
- 2 – KTK 2,5 g/L
- 3 –  $\text{KHCO}_3$  1,2 g/L
- 4 - KTK 1,25 g/L +  $\text{KHCO}_3$  0,6 g/L

### 8.3 - TEMPERATURA

I campioni sono stati messi a disacidificare in una cella frigorifera alla temperatura di 8° C, ovvero cercando di ricreare le normali temperature di conservazione del vino in vasca durante il periodo invernale nell'azienda.

### 8.4 - METODOLOGIA

Il 5/12/14, è stato prelevato un campione dal vaso vinario per l'analisi con apparecchiatura FOSS. Successivamente dallo stesso vaso vinario sono state prelevate le micro masse da additivare con i diversi disacidificanti e messe in una damigiana da 5 L di capienza. A questo punto sono stati aggiunti i prodotti precedentemente pesati grazie ad una bilancia di precisione nel laboratorio scolastico ed i contenitori sono stati posizionati in cella frigorifera a 8 ° C per 6 giorni.



Il 10/12/14, sono stati prelevati 4 campioni per le analisi chimiche finali ed è stata riempita una bottiglia per ogni prova da portare a Scuola per la degustazione.

Il 12/12/14, le 4 prove sono state proposte ad un panel di degustazione scolastico comprendente 17 alunni, 2 professori ed un tecnico di laboratorio, al fine di determinare, in base alle preferenze organolettiche, il disacidificante migliore nei confronti del vino base spumante tal quale.

## 8.5 - DATI ANALITICI

Le analisi chimiche sono state effettuate con apparecchiatura FOSS e sono qui sotto riassunte; va precisato inoltre che il testimone è stato prelevato da un vaso vinario che non era ancora stato portato alla temperatura di conservazione di 8 °C, perciò essendo stato posto nelle stesse condizioni delle altre prove, ha anch'esso perso acidità totale per normale azione del freddo.

ANALISI CHIMICHE Prosecco base spumante								
		pH	AC.TOTALE	AC.VOLATILE	MALICO	TARTARICO	POTASSIO	ESTRATTO
2/12/14 Analisi testimone	TAL QUALE	3.19	8.3	0.19	4.29	2.95	910	20.5
10/12/14 Post disacidificazione	TESTIMONE	3.16	8.13	0.16	4.28	2.28	770	19.9
	KTK	3.36	6.99	0.13	4.35	1.35	980	19.5
	KHCO3	3.4	6.79	0.13	4.35	1.28	990	19.3
	KTK+KHCO3	3.38	6.91	0.11	4.35	1.34	940	19.3

Dalle analisi si può dedurre che mentre per l'acidità totale è avvenuta una precipitazione superiore a 1 g/L, grazie alla diminuzione della solubilità dei sali di acido tartarico ad 8°C, alla quale si aggiunge un lieve effetto domino, il pH si è mantenuto entro la soglia massima prefissata solo nel caso del disacidificante KTK. Alla degustazione però si sono rivelate interessanti tutte e tre le prove.

## 8.6 - VALUTAZIONE DELLA STABILITÀ TARTARICA

A questo punto però è stato interessante valutare le prove effettuate dal punto di vista della stabilità tartarica con due diverse metodologie. L'aver tenuto il vino ad una temperatura di conservazione di 8 °C infatti, avrebbe potuto mantenere in soluzione sali che, sarebbero potuti precipitare in un secondo momento, cosa alquanto indesiderata. Le due metodologie adottate sono state:

- Valutazione teorica in base agli equilibri dell'acido tartarico
- Valutazione mediante analisi con lo strumento "Tartarcheck"

### Valutazione teorica

Come precedentemente riportato, l'acido tartarico essendo un acido biprotico è soggetto a due tipi di dissociazioni in soluzione, che si trovano in diversi equilibri a seconda delle condizioni del liquido. Noti i valori delle pKa1 e pKa2, è possibile calcolare il rapporto esistente ad una determinata temperatura, tra le varie forme dissociate HTH, HT<sup>-</sup>, T<sub>2</sub><sup>-</sup>, in funzione del pH della soluzione utilizzando le formule del calcolo del pH nei sistemi tampone:

$$\text{pH} = \text{pKa1} + \log [\text{HT}^-] / [\text{HTH}] \quad \text{e} \quad \text{pH} = \text{pKa2} + \text{Log} [\text{T}_2^-] / [\text{HT}^-]$$

da cui:

$$\text{Log} [\text{HT}^-] / [\text{HTH}] = \text{pH} - \text{pKa1} \quad \text{e} \quad \text{Log} [\text{T}_2^-] / [\text{HT}^-] = \text{pH} - \text{pKa2}$$

Fissando i rapporti:

$[\text{HTH}] + [\text{HT}^-] + [\text{T}_2^-] = 1$  (cioè il 100% delle forme dell'acido tartarico salificate dal potassio)

$[\text{HT}^-] / [\text{HTH}] = x$

$[\text{T}_2^-] / [\text{HT}^-] = y$

Si ottengono:

$$[\text{HTH}] = 1 / (1 + x + xy)$$

$$[\text{HT}^-] = x / (1 + x + xy)$$

$$[\text{T}_2^-] = xy / (1 + x + xy)$$

La distribuzione percentuale può essere utile per inserire il valore delle concentrazioni nel calcolo del prodotto di concentrazione PC:

$$\text{PC} = [\text{K}^+] \cdot [\text{HT}^-] = [\text{K}^+] \cdot [\text{HTH totale}] \cdot (\% \text{ di } [\text{HT}^-])$$

La distribuzione dei composti dell'acido tartarico dipende nel vino dal pH; ma le costanti di dissociazione pKa1 e pKa2 (definite nei valori sopra riportati) sono determinate in acqua e devono essere ricalcolate nelle condizioni del vino, in funzione del tenore alcolico e della forza ionica. Scartando quest'ultima, per il piccolo effetto che determina praticamente, deve essere invece considerato l'effetto del grado alcolico sulle Ka, che in soluzione alcolica sono più basse rispetto all'acqua pura per un fattore sottrattivo pari a: "0,0152 • % di alcol".

Quindi: Ka corretto = Ka - (0,0152 • % di alcol)

Considerando che il pKa è il log negativo di Ka, la correzione ad una determinato grado alcolico sarà:

$$\text{pKa corretto} = \text{pKa} + (0,0152 \cdot \% \text{ di alcol})$$

Sono stati a questo punto valutati i campioni disacidificati con codesto metodo:

Campione trattato con KTK con i seguenti dati (sopra riportati in tabella)

- potassio = 0,98 g/l

- acido tartarico = 1,35 g/l

- alcol = 10,53 °alc

- pH = 3,36

Sarà stabile questo vino?

Per calcolare il prodotto di concentrazione dobbiamo conoscere la percentuale dello ione bitartrato HT<sup>-</sup> nel vino e per poterlo calcolare, dobbiamo conoscere i valori corretti del pKa nel vino a 10,53 % vol.

$$\text{pKa1 corretto} = 3,04 + (0,0152 \cdot 10,53) = 3,20$$

$$\text{pKa2 corretto} = 4,34 + (0,0152 \cdot 10,53) = 4,50$$

Quindi passo al calcolo delle percentuali di ioni bitartrato HT<sup>-</sup> nel vino:

$$[\text{HT}^-] = x / (1 + x + xy)$$

Dove:

$$X = [\text{HT}^-] / [\text{HTH}]$$

$$Y = [\text{T}_2^-] / [\text{HT}^-]$$

Che si determinano da:

$$\text{Log } [\text{HT}^-] / [\text{HTH}] = \text{pH} - \text{pKa1} \quad \text{e} \quad \text{Log } [\text{T}_2^-] / [\text{HT}^-] = \text{pH} - \text{pKa2}$$

Perciò:

$$\text{Log } [\text{HT}^-] / [\text{HTH}] = 3,36 - 3,20 = 0,16 \quad \text{e} \quad \text{Log } [\text{T}_2^-] / [\text{HT}^-] = 3,36 - 4,50 = -1,14$$

Da cui:

$$[\text{HT}^-] / [\text{HTH}] = 1,45 \quad \text{e} \quad [\text{T}_2^-] / [\text{HT}^-] = 0,072$$

Quindi:  $X = [\text{HT}^-] / [\text{HTH}] = 1,45$  e  $y = [\text{T}_2^-] / [\text{HT}^-] = 0,072$

$[\text{HT}^-] = x / (1 + x + xy) = 1,45 / (1 + 1,45 + 1,45 \cdot 0,072) = 0,5676$

La percentuale dello bitartrato  $\text{HT}^-$  è perciò del 56,76%.

La concentrazione degli ioni potassio, considerando la sua massa molare pari a 39 g/mol, è:

$[\text{K}^+] = 0,98/39 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

La concentrazione molare dell'acido tartarico  $[\text{HTH}]$ , considerando la sua massa molare pari a 150 g/mol, è:

$[\text{HTH}] = 1,35/150 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Infine il prodotto di concentrazione PC dello ione bitartrato  $\text{HT}^-$

È:

$$\begin{aligned} \text{PC} &= [\text{K}^+] \cdot [\text{HT}^-] \\ &= [\text{K}^+] \cdot [\text{HTH totale}] \cdot (\% \text{ di } [\text{HT}^-]) \\ &= 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot (9 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5676) \\ &= 1,27 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

Di norma in un vino bianco, il limite del prodotto di concentrazione massimo oltre al quale si è a rischio di fenomeni di precipitazione tartarica è  $= 1,65 \cdot 10^{-4}$  e quindi il vino è teoricamente stabile.

Sono stati inoltre effettuati i calcoli anche per gli altri campioni con i seguenti risultati:

CAMPIONE CON  $\text{KHCO}_3$ :  $\text{PC} = 1,26 \cdot 10^{-4}$

CAMPIONE CON  $\text{KHCO}_3 + \text{KTK}$ :  $\text{PC} = 1,23 \cdot 10^{-4}$

Sono quindi entrambi teoricamente stabili.

### **Valutazione con strumento "Tartarcheck"**

La stabilità tartarica è stata poi misurata mediante il test dell'isoterma con lo strumento "Tartarcheck". 20 ml di vino sono stati introdotti nella celletta dello strumento e, sotto continua agitazione, sono stati portati a zero gradi centigradi. A questo punto sono stati aggiunti 300 mg di KTK micronizzato che hanno fornito i nuclei di cristallizzazione per la precipitazione dell'acido tartarico. L'entità della precipitazione è stata seguita mediante la diminuzione della conducibilità della soluzione. La caduta di conducibilità dopo dieci minuti è utilizzata per determinare il livello di stabilità secondo opportune tabelle:

- $\Delta\mu\text{S} < 30 = \text{Stabilissimo}$
- $30 < \Delta\mu\text{S} < 50 = \text{Stabile}$
- $50 < \Delta\mu\text{S} < 70 = \text{Suscettibile a precipitazioni}$
- $\Delta\mu\text{S} > 70 = \text{Instabile}$

Interessante è stato mettere a confronto i due metodi, in quanto, mentre i risultati della valutazione teorica hanno dichiarato come stabili tutti e tre i campioni, con i seguenti  $\Delta$  di conducibilità (espressi in micro-Siemens):

- $\Delta\mu\text{S}$  campione con KTK = 44
- $\Delta\mu\text{S}$  campione con  $\text{KHCO}_3$  = 85
- $\Delta\mu\text{S}$  campione con KTK +  $\text{KHCO}_3$  = 74

stabile è risultato solo il campione disacidificato con KTK.



Tartarcheck



## 8.7 - ANALISI SENSORIALE

In queste prove di disacidificazione le differenze tra i campioni erano minime, soprattutto per quel che riguarda la sensazione acida. Per poterle quindi mettere in evidenza al meglio, ho ritenuto più opportuno costruire una scheda che prendesse in esame solo alcuni parametri che la disacidificazione avrebbe potuto alterare.

Olfatto: sono state prese in esame l'intensità, la franchezza, la finezza e l'armonia.

Gusto: sono stati presi in esame l'acidità, la sapidità, l'equilibrio, la persistenza e l'armonia.

Ciascun parametro era espresso su scala da 1 a 3, per esempio molto acido (1) - acido (2) - poco acido (3).

La degustazione è stata effettuata al buio ed il primo obiettivo è stato l'individuazione del campione più acido, con successiva compilazione delle schede ed espressione della preferenza personale da parte del degustatore.



*Degustazione a scuola*

Scheda di degustazione

INDIVIDUAZIONE TESTIMONE : campione n°.....
PREFERENZA : campione n°.....

Dopo la quale andava poi compilata una delle seguenti schede per ogni campione

Campione n°.....			
<b>Sensazioni olfattive</b>			
Franchezza	ci sono interferenze	non ci sono interferenze	
Intensità	molto intenso	intenso	poco intenso
Finezza	molto fine	fine	poco fine
Armonia	molto armonico	armonico	poco armonico
<b>Sensazioni gustative-tattili</b>			
Acidità	molto acido	acido	poco acido
Sapidità	molto sapido	sapido	poco sapido
Equilibrio	molto equilibrato	equilibrato	non equilibrato
Intensità	molto intenso	intenso	poco intenso
Persistenza	molto persistente	persistente	poco persistente
armonia	molto armonico	armonico	poco armonico

## 8.8 - ELABORAZIONE DEI DATI:

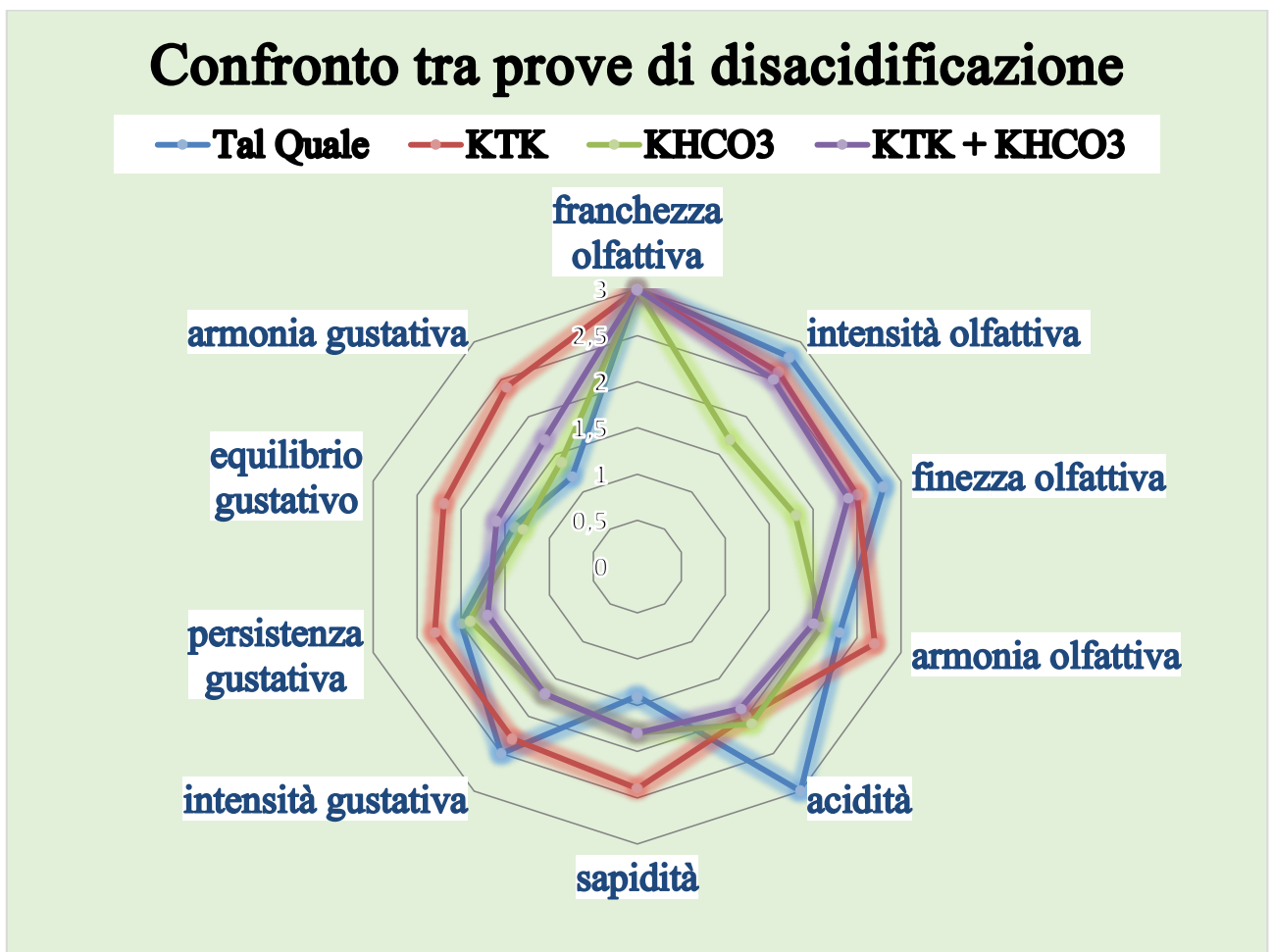
Effettuata la degustazione sono stati raccolti ed elaborati i dati secondo tali criteri:

- Assegnare dei valori da 1 a 3 per ogni parametro, dove il tre rappresenta la massima soglia e 1 la minima, per quanto riguarda la franchezza invece la scala si ferma a 2
- Costituire un grafico a radar con i dati raccolti per mettere a confronto la media dei singoli parametri di ciascuna scheda

Dai dati ricavati è stata costituita la seguente tabella:

	Tal Quale	KTK	KHCO <sub>3</sub>	KTK + KHCO <sub>3</sub>
franchezza olfattiva	3	3	3	3
intensità olfattiva	2,8	2,6	1,7	2,5
finezza olfattiva	2,8	2,5	1,8	2,4
armonia olfattiva	2,3	2,7	2,1	2
acidità	3	2	2,1	1,9
sapidità	1,4	2,4	1,8	1,8
intensità gustativa	2,5	2,3	1,7	1,7
persistenza gustativa	2	2,3	1,9	1,7
equilibrio gustativo	1,4	2,2	1,3	1,6
armonia gustativa	1,2	2,4	1,4	1,7

Ed il seguente grafico:



Da tale grafico si può dedurre come ciascuna prova abbia dato risultati molto interessanti.

KTK: Si è rivelata la miglior prova effettuata, il prodotto ha infatti perso l'eccessiva acidità in valori simili alle altre prove, guadagnando però in sapidità e di conseguenza nella complessità, nell'armonia e nell'equilibrio gustativo mantenendo comunque un profilo olfattivo più che buono.

Questo inoltre si è verificato l'unico campione stabile ad entrambe le prove di stabilità tartarica.

$\text{KHCO}_3$ : La prova effettuata con questo tipo di disacidificante si è dimostrata la meno interessante:

per raggiungere l'obiettivo di disacidificazione prefissato infatti, è stata impiegata una notevole dose di additivo (che in genere viene impiegato in quantità minori), ed il valore di pH di 3,35 è comunque stato superato. Il campione ha assunto caratteri gustativi lisciviosi, poco equilibrati e disarmonici; solo la sapidità è aumentata leggermente rispetto al tal quale ma dal punto di vista olfattivo il prodotto ha perso finezza ed intensità aromatica a discapito anche della tipicità.

Questo campione inoltre si è dimostrato stabile dal punto di vista delle precipitazioni tartariche solo teoricamente, ma al Tartarcheck è risultato suscettibile ad ulteriori precipitazioni.

$\text{KTK} + \text{KHCO}_3$ : La prova effettuata con questo tipo di disacidificante è risultata essere molto interessante ed effettivamente utilizzata in cantine che fanno tale trattamento su grandi masse, in quanto l'effetto sinergico dei due disacidificanti ha comunque mantenuto delle ottime caratteristiche olfattive e delle qualità gustative leggermente migliori in equilibrio ed armonia rispetto alla prova con  $\text{KHCO}_3$  in purezza, con un costo che risulta essere però minore rispetto alla prova effettuata con KTK. In questo contesto però bisogna comunque dire che anch'essa, come la precedente prova, si è dimostrata stabile solo per via teorica.

E' stato inoltre effettuato un conteggio di quante persone hanno riconosciuto il testimone come più acido e quante abbiamo effettivamente attribuito la loro preferenza alla prova che dalle medie è risultata migliore.

19 persone totali (16 alunni me compreso, 2 professori ed il tecnico di laboratorio)

17 persone hanno riconosciuto il tal quale mentre 2 lo hanno attribuito al campione 2 (KTK)

PREFERENZE: - 12 persone hanno espresso la loro preferenza per il campione 2 (KTK)

- 5 persone hanno espresso la loro preferenza per il campione 4 (KTK +  $\text{KHCO}_3$ )

- 2 persone hanno espresso la loro preferenza per il campione 1 ( $\text{KHCO}_3$ )

## 9 - CONCLUSIONI

La prova condotta ha portato a dei buoni risultati anche se puramente dimostrativi in quanto la conoscenza del tartrato neutro di potassio come uno dei migliori disacidificanti era data per scontata. L'aspetto interessante è stato verificare tale asserzione con una prova pratica e proporlo ad un panel di degustazione, per vedere se effettivamente venisse riconosciuto come tale.

Una criticità che può essere mossa contro tale sperimentazione sta nel fatto che il vino essendo stato costantemente tenuto alla temperatura di conservazione invernale non è stato stabilizzato (dal punto di vista delle precipitazioni tartariche), ma i motivi di tale scelta sono da ricondurre all'applicabilità di tale operazione nell'azienda di famiglia, che era stata scelta come prerogativa determinante. La cantina infatti non dispone di mezzi per poter effettuare una stabilizzazione a freddo, come nella maggior parte delle piccole aziende della zona del resto, che generalmente non la effettuano; non è nemmeno in grado inoltre di sostenere gli elevati costi dell'elettrodialisi. Tutto sommato il miglior disacidificante, ovvero il tartrato neutro di potassio, si è comunque dimostrato stabile a due test di valutazione effettuati e la sperimentazione si è quindi rivelata utile nella particolare annata del 2014; è stata infatti applicata dall'azienda su una base spumante Prosecco atta a diventare Prosecco D.O.C. Treviso (spumantizzato poi da terzi).

## 10 - BIBLIOGRAFIA

- Dispensa di viticoltura vol.2, di Marco Furlan;
- Dispensa di enologia vol.2, di Marco Furlan;
- Appunti di chimica enologica, di Giuseppe Galiazzo;
- Trattato di enologia 2. Chimica del vino, stabilizzazione e trattamenti, di P.Ribéreau-Gayon, Y.Glories, A.Maujean, D.Dubourdieu.

## 11 - SITOGRAFIA

- <http://www.winesitaly.it/formazione21.htm>
- <http://www.laffort.com/it/downloads/laffort-info>
- <http://www.arpav.com>
- Vari siti per immagini

